

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-131741

(43)Date of publication of application : 15.05.2001

(51)Int.Cl.

C23C 14/34  
H01L 21/20  
H01L 21/203  
H01L 21/205  
H01L 21/285  
H01L 21/31  
H01L 29/786  
H01L 21/336

(21)Application number : 11-310381

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing :

29.10.1999

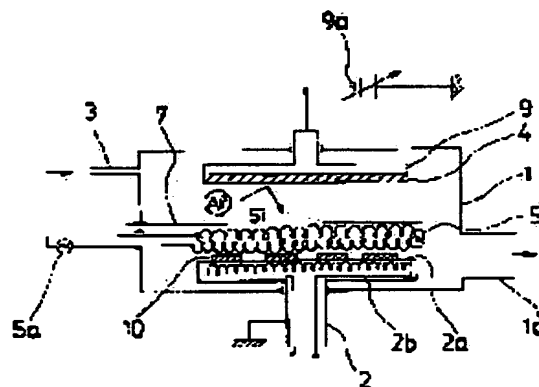
(72)Inventor : YAMANAKA HIDEO

(54) THIN FILM DEPOSITION METHOD BY CATALYST SPUTTERING AND THIN FILM DEPOSITION SYSTEM AS WELL AS METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film deposition method by catalyst sputtering for deposit high-quality thin films on a substrate and a thin film deposition system as well as a method for manufacturing semiconductor devices.

SOLUTION: This thin film deposition method by catalyst sputtering consists in arranging a thermal catalyst body 5 between the substrate 10 and target 4 in a vacuum vessel 1 and depositing the thin films on the substrate by sputtering. At this time, the thermal catalyst body 5 is heated and at least one kind of gases among gaseous hydrogen, gaseous oxygen and gaseous nitrogen are introduced together with inter gas into the vacuum vessel 1 and the thin films containing the metals included in the target 4 are deposited on the substrate 10.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.03.2006

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application]

R4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-131741

(P2001-131741A)

(43) 公開日 平成13年 5月15日 (2001. 5. 15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 2 3 C 14/34

識別記号

F I

C 2 3 C 14/34

テーマコード\* (参考)

S 4 K 0 2 9

M 4 M 1 0 4

N 5 F 0 4 5

T 5 F 0 5 2

5 F 1 0 3

H 0 1 L 21/20

H 0 1 L 21/20

審査請求 未請求 請求項の数57 O L (全 57 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-310381

(22) 出願日

平成11年10月29日 (1999. 10. 29)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号

(72) 発明者 山中 英雄

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 100088580

弁理士 秋山 敦 (外 1 名)

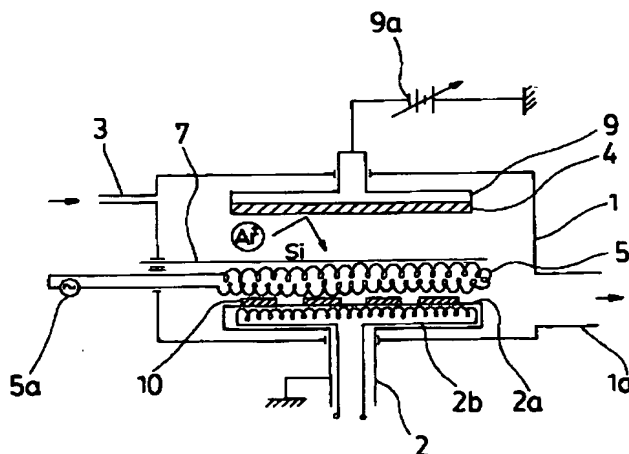
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒スパッタリングによる薄膜形成方法及び薄膜形成装置並びに半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、基板上に高品質な薄膜を形成するための触媒スパッタリングによる薄膜形成方法及び薄膜形成装置並びに半導体装置の製造方法を提供することにある。

【解決手段】 本発明に係る触媒スパッタリングによる薄膜形成方法では、真空容器 1 中において、基板 10 とターゲット 4 との間に熱触媒体 5 を配置して、スパッタリングにより基板に薄膜を形成する。このとき、熱触媒体 5 を加熱し、真空容器 1 中に、不活性ガスと共に、水素ガス、酸素ガス、窒素ガスのうち少なくとも一種のガスを導入して、ターゲット 4 に含まれる金属を含む薄膜を前記基板 10 上に堆積させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空容器中において、基板とターゲットとの間に熱触媒体を配置して、スパッタリングにより基板に薄膜を形成する触媒スパッタリングによる薄膜形成方法であって、前記基板上に薄膜を形成するときに、前記熱触媒体を加熱し、前記ターゲットに含まれる金属を含む薄膜を前記基板上に堆積させることを特徴とする触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項2】 前記熱触媒体は、高融点金属をセラミックスコーティングしたもの、または炭化ケイ素コーティングしたもの、または、表面を酸化又は窒化させたシリコンであり、前記薄膜として、半導体膜、金属酸化物膜、金属窒化物膜、導電性窒化膜、単体金属膜、合金膜、金属シリサイド膜、高誘電率膜、強誘電体膜よりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の膜を形成することを特徴とする請求項1記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項3】 前記半導体膜は、錫とゲルマニウムと鉛とのうち少なくともいずれか一つ以上を含有する半導体膜であることを特徴とする請求項2記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項4】 前記熱触媒体を加熱した後に、前記真空中に、不活性ガスと水素ガスのうち少なくとも一種のガスを導入して、前記基板上に薄膜を形成することを特徴とする請求項2記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項5】 前記不活性ガスと前記水素ガスのうち少なくとも一種のガスは、少なくとも薄膜形成中において、前記真空中容器内に常時供給されることを特徴とする請求項4記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項6】 前記熱触媒体を加熱した後に、前記真空中に不活性ガスと窒素ガスのうち少なくとも一種のガスを導入し、前記少なくとも1種以上の膜として、金属窒化物膜、導電性窒化膜よりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の膜を形成することを特徴とする請求項2記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項7】 前記不活性ガスと前記窒素ガスのうち少なくとも一種のガスは、少なくとも薄膜形成中において、前記真空中容器内に常時供給されることを特徴とする請求項6記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項8】 前記窒素ガスを導入したときには、前記真空中に水素ガスを導入することを特徴とする請求項6記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項9】 前記不活性ガス、前記水素ガス、前記窒素ガスのうち少なくとも一種のガスは、少なくとも薄膜形成中において、前記真空中容器内に常時供給されることを特徴とする請求項8記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項10】 前記基板へ薄膜が形成されている途中で、ガス制御手段によって、前記水素ガス、前記窒素ガスのうち少なくとも一種のガスの供給を増減させてなることを特徴とする請求項9記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項11】 前記薄膜の形成開始前および形成開始後における前記水素ガス、前記窒素ガスのうち少なくとも一種のガスの供給量を、前記薄膜の形成中における前記水素ガス、前記窒素ガスのうち少なくとも一種のガスの供給量よりも多くしたことを特徴とする請求項9記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項12】 前記熱触媒体を加熱した後に、前記真空中に不活性ガスと酸素ガスのうち少なくとも一種のガスを導入し、前記少なくとも1種以上の膜として、金属酸化物膜、高誘電率膜、強誘電体膜よりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の膜を形成することを特徴とする請求項2記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項13】 前記不活性ガスと前記酸素ガスのうち少なくとも一種のガスは、少なくとも薄膜形成中において、前記真空中容器内に常時供給されることを特徴とする請求項12記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項14】 前記基板へ薄膜が形成されている途中で、ガス制御手段によって、前記酸素ガスまたは前記水素ガスまたは前記窒素ガスの供給を増減させてなることを特徴とする請求項4、5、6、7、8、12、13いずれか記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項15】 前記薄膜の形成開始前および形成開始後における前記酸素ガスまたは前記水素ガスまたは前記窒素ガスの供給量を、前記薄膜の形成中における前記酸素ガスまたは前記水素ガスまたは前記窒素ガスの供給量よりも多くしたことを特徴とする請求項4、5、6、7、8、12、13いずれか記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項16】 真空中において、基板とターゲットとの間に熱触媒体を配置してスパッタリングにより基板に薄膜を形成する触媒スパッタリングによる薄膜形成方法であって、前記熱触媒体は、金属、またはセラミックスまたは炭化ケイ素を芯として金属をコーティングしたものであり、前記真空中に不活性ガスと水素ガス、または水素ガスのみを導入し、前記薄膜の形成開始前および形成終了後には、前記熱触媒体を、前記熱触媒体の金属の融点未満の温度とし、前記薄膜の形成中には、前記熱触媒体の金属による蒸着可能な温度とし、前記熱触媒体の金属および前記ターゲットに含まれる金属を含む薄膜を前記基板上に堆積させ、前記薄膜として、半導体膜、金属窒化物膜、導電性窒化膜、金属シリサイド膜よりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の膜を形成することを特徴とする触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項 17】 前記半導体膜は、錫とゲルマニウムと鉛とのうち少なくともいずれか一つ以上を含有する半導体膜であることを特徴とする請求項 16 記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項 18】 前記熱触媒体の金属は、前記ターゲットに含まれる金属を含むことを特徴とする請求項 16 記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項 19】 前記真空容器中に前記不活性ガスと前記水素ガスに加えて、または前記水素ガスに加えて窒素ガスを導入し、金属窒化物膜、導電性窒化膜よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種以上の膜を形成することを特徴とする請求項 16 記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項 20】 前記水素ガスおよび前記窒素ガスのうち少なくとも一種のガスは、少なくとも薄膜形成中において、前記真空容器内に常時供給されることを特徴とする請求項 19 記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項 21】 前記基板へ薄膜が形成されている途中で、ガス制御手段によって、前記水素ガス、前記窒素ガスの少なくとも一種のガスの供給を増減させてなることを特徴とする請求項 19 または 20 記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項 22】 前記水素ガスは、少なくとも薄膜形成中において、前記真空容器内に常時供給されることを特徴とする請求項 16 記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項 23】 前記基板へ薄膜が形成されている途中で、ガス制御手段によって、前記水素ガスの供給を増減させてなることを特徴とする請求項 16 または 22 記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項 24】 前記薄膜の形成開始前および形成開始後における前記水素ガスの供給量を、前記薄膜の形成中における前記水素ガスの供給量よりも多くしたことを特徴とする請求項 16 または 19 記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項 25】 前記熱触媒体は、シート状、コイル状、ワイヤー状、網状のいずれかの形状を有することを特徴とする請求項 1, 2, 16, 18 いずれか記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項 26】 前記スパッタリング開始時には、前記熱触媒体と前記ターゲットとの間を遮蔽し、前記スパッタリングが安定した後に、前記熱触媒体と前記ターゲットとの遮蔽を解除することを特徴とする請求項 1 または 16 記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項 27】 前記基板の少なくとも半導体装置形成領域に段差を形成し、該段差を含む前記基板上に単結晶半導体膜をグラフォエピタキシャル成長させることを特徴とする請求項 1 または 16 記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項 28】 前記基板の少なくとも半導体装置形成領域に単結晶半導体と格子整合の良い物質層を形成し、該物質層を含む前記基板上に単結晶半導体膜をヘテロエピタキシャル成長させることを特徴とする請求項 1 または 16 記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項 29】 前記単結晶半導体と格子整合の良い物質層は、サファイアまたはスピネル構造体またはフッ化カルシウムを含む群より選ばれた、少なくとも一種以上の物質よりなることを特徴とする請求項 28 記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項 30】 真空容器と、該真空容器内に配置された薄膜を形成させる基板と、前記真空容器内に配置された薄膜原料からなるターゲットと、スパッタリング電源と、を備えた薄膜形成装置であって、前記基板と前記ターゲットとの間には、熱触媒体が配置され、該熱触媒体を加熱する加熱手段と、前記真空容器内にガスを導入するガス導入系と、を備え、前記ターゲットをスパッタリングして前記熱触媒体を介し、前記基板の表面に薄膜を形成することを特徴とする薄膜形成装置。

【請求項 31】 前記ガス導入系から、不活性ガスと、水素ガスと、酸素ガスと、窒素ガスと、のうち少なくとも一つ以上を前記真空容器内へ所定量導入する制御手段を備えてなる請求項 30 記載の薄膜形成装置。

【請求項 32】 前記ガス導入系は、前記真空容器内に位置するガス吹き出し部を備え、該ガス吹き出し部は前記熱触媒体との距離を変更する位置調整手段を備えていることを特徴とする請求項 30 記載の薄膜形成装置。

【請求項 33】 前記熱触媒体は、高融点金属をセラミックスコーティングまたは炭化ケイ素コーティングしたもの又は表面を酸化又は窒化させたシリコンであることを特徴とする請求項 30 記載の薄膜形成装置。

【請求項 34】 前記熱触媒体は、金属からなるもの、またはセラミックスまたは炭化ケイ素を芯として金属をコーティングしたものであることを特徴とする請求項 30 記載の薄膜形成装置。

【請求項 35】 前記熱触媒体は、金属からなるもの、またはセラミックスまたは炭化ケイ素を芯として金属をコーティングしたものであって、前記熱触媒体の金属は、前記ターゲットに含まれる金属を含むことを特徴とする請求項 30 記載の薄膜形成装置。

【請求項 36】 前記熱触媒体と前記ターゲットとの間に、移動可能なシャッターが配置されることを特徴とする請求項 30 記載の薄膜形成装置。

【請求項 37】 前記基板は、前記真空容器内で可動可能な基板載置台に載置され、該基板載置台により前記熱触媒体との距離を調整可能とされていることを特徴とする請求項 30 記載の薄膜形成装置。

【請求項 38】 前記真空容器内にはレールが敷設され、前記基板載置台には前記レール上を移動可能な手段が取り付けられ、前記レール上において前記基板載置台

を移動可能としたことを特徴とする請求項 37 記載の薄膜形成装置。

【請求項 39】 前記薄膜形成装置は、シングルチャンバ或いはマルチチャンバから構成されることを特徴とする請求項 30 記載の薄膜形成装置。

【請求項 40】 前記ターゲットは、錫とゲルマニウムと鉛とのうち少なくともいずれか一つ以上を含有することを特徴とする請求項 30 記載の薄膜形成装置。

【請求項 41】 前記熱触媒体は、シート状、コイル状、ワイヤー状、網状のいずれかの形状を有することを特徴とする請求 30, 33, 34, 35 いずれか記載の薄膜形成装置。

【請求項 42】 前記熱触媒体は、前記真空容器内で可動可能な熱触媒体保持手段に保持され、該熱触媒体保持手段は前記基板との距離を調整可能とされていることを特徴とする請求項 30, 33, 34, 35, 41 いずれか記載の薄膜形成装置。

【請求項 43】 前記熱触媒体は前記真空容器内に複数個配設されたことを特徴とする請求項 30, 33, 34, 35, 41, 42 いずれか記載の薄膜形成装置。

【請求項 44】 前記複数の熱触媒体は同一素材或いは異なる素材からそれぞれ形成されたことを特徴とする請求項 43 記載の薄膜形成装置。

【請求項 45】 前記複数の熱触媒体は同一形状或いは異形状にそれぞれ形成されたことを特徴とする請求項 43 または 44 記載の薄膜形成装置。

【請求項 46】 前記複数の熱触媒体は、それぞれ同一電流や電圧を供給する電源或いは異なる電流や電圧を供給する電源に接続されたことを特徴とする請求項 43, 44, 45 いずれか記載の薄膜形成装置。

【請求項 47】 真空容器中において、基板とターゲットとの間に熱触媒体を配置してスパッタリングにより基板に薄膜層を形成し、該薄膜層を含む半導体装置を製造する方法であって、前記真空容器内に、水素ガスまたは酸素ガスを供給して熱触媒体で発生した活性化水素イオン $H^*$ または活性化酸素イオン $O^*$ で前記基板上をクリーニングするクリーニング工程と、前記真空容器に水素ガス、または酸素ガス、または窒素ガス、または水素ガスと窒素ガス、または酸素ガスと窒素ガスを少なくとも薄膜形成中において常時供給すると共に、不活性ガスを供給してスパッタリングにより前記基板上に薄膜を形成する薄膜形成工程と、を備え、前記クリーニング工程と前記薄膜形成工程とを繰り返すことにより、前記基板の少なくとも薄膜半導体装置形成領域に、少なくとも半導体薄膜とゲート絶縁膜を連続成膜して薄膜層を形成し、該薄膜層に所定の処理を施し、トップゲート型 TFT を製作することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 48】 真空容器中において、基板とターゲットとの間に熱触媒体を配置してスパッタリングにより基板に薄膜層を形成し、該薄膜層を含む半導体装置を製造

する方法であって、前記真空容器内に、水素ガスまたは酸素ガスを供給して熱触媒体で発生した活性化水素イオン $H^*$ または活性化酸素イオン $O^*$ で前記基板上をクリーニングするクリーニング工程と、前記真空容器に水素ガス、または酸素ガス、または窒素ガス、または水素ガスと窒素ガス、または酸素ガスと窒素ガスを少なくとも薄膜形成中において常時供給すると共に、不活性ガスを供給してスパッタリングにより前記基板上に薄膜を形成する薄膜形成工程と、を備え、前記クリーニング工程と前記薄膜形成工程とを繰り返すことにより、予めゲート電極が形成された前記基板の少なくとも薄膜半導体装置形成領域に少なくともゲート絶縁膜を成膜し、該ゲート絶縁膜に連続して少なくとも半導体膜を成膜して半導体薄膜層を形成し、該半導体薄膜層に連続して少なくとも保護膜を形成し、前記半導体薄膜層および前記保護膜に所定の処理を施し、ボトムゲート型 TFT を作製することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 49】 真空容器中において、基板とターゲットとの間に熱触媒体を配置してスパッタリングにより基板に薄膜層を形成し、該薄膜層を含む半導体装置を製造する方法であって、前記真空容器内に、水素ガスまたは酸素ガスを供給して熱触媒体で発生した活性化水素イオン $H^*$ または活性化酸素イオン $O^*$ で前記基板上をクリーニングするクリーニング工程と、前記真空容器に水素ガス、または酸素ガス、または窒素ガス、または水素ガスと窒素ガス、または酸素ガスと窒素ガスを少なくとも薄膜形成中において常時供給すると共に、不活性ガスを供給してスパッタリングにより前記基板上に薄膜を形成する薄膜形成工程と、を備え、前記クリーニング工程と前記薄膜形成工程とを繰り返すことにより、予め第 1 のゲート電極が形成された前記基板の少なくとも薄膜半導体装置形成領域に少なくとも第 1 のゲート絶縁膜を成膜し、該第 1 のゲート絶縁膜に連続して少なくとも半導体膜を成膜することにより半導体薄膜層を形成し、該半導体薄膜層に連続して少なくとも第 2 のゲート絶縁膜を成膜し、該第 2 のゲート絶縁膜に連続して少なくとも第 2 のゲート電極のための金属膜を成膜し、前記第 2 のゲート絶縁膜および前記第 2 のゲート電極のための金属膜および前記半導体薄膜層に所定の処理を施し、デュアルゲート型 TFT を作製することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 50】 前記薄膜形成工程の形成前、途中、後の少なくとも一つで、前記水素ガス、または前記酸素ガス、または窒素ガス、または前記水素ガスおよび前記窒素ガス、または前記酸素ガスおよび窒素ガスの供給を増減することを特徴とする請求項 47, 48, 49 いずれか記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 51】 前記薄膜層は、一つのチャンバを備えたシングルチャンバからなる前記真空容器内で形成することを特徴とする請求項 47, 48, 49 いずれか記載

の半導体装置の製造方法。

【請求項 5 2】 前記膜は、複数のチャンバを備えたマルチチャンバからなる前記真空容器内の、前記ターゲットに対応した前記チャンバ内で形成することを特徴とする請求項 4 7、4 8、4 9 いずれか記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5 3】 前記膜のうち半導体膜は、錫とゲルマニウムと鉛とのうち少なくともいずれか一つ以上を含有する半導体膜であることを特徴とする請求項 5 2 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5 4】 前記基板の少なくとも半導体装置形成領域に段差を形成し、該段差を含む前記基板上に単結晶半導体膜をグラフォエピタキシャル成長させることを特徴とする請求項 4 7、4 8、4 9 いずれか記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5 5】 前記基板の少なくとも半導体装置形成領域に単結晶半導体と格子整合の良い物質層を形成し、該物質層を含む前記基板上に単結晶半導体膜をヘテロエピタキシャル成長させることを特徴とする請求項 4 7、4 8、4 9 いずれか記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5 6】 前記単結晶半導体と格子整合の良い物質層は、サファイアまたはスピネル構造体またはフッ化カルシウムを含む群より選ばれた、少なくとも一種以上の物質よりなることを特徴とする請求項 5 5 記載の触媒スパッタリングによる薄膜形成方法。

【請求項 5 7】 前記半導体膜を電界効果トランジスタのチャンネル領域、ソース領域及びドレイン領域に適用し、これら各領域に注入した不純物種及び／またはその濃度を制御することを特徴とする請求項 4 7、4 8、4 9 いずれか記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、触媒スパッタリングによる薄膜形成方法及び薄膜形成装置並びに半導体装置の製造方法に係り、特に高性能、高品質の薄膜を製造することが可能な触媒スパッタリングによる薄膜形成方法及び薄膜形成装置並びに半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】スパッタリング法は、通常、不活性ガスであるアルゴンイオンによるターゲット（カソード）材料のスパッタ現象を用いる方法である。スパッタリング法は、CVD法に比べると、次のような特徴がある。すなわち、スパッタリング法では、基板温度を自由に選択できる。また、揮発性、不安定性のある物質以外のほとんどの物質を、薄膜として形成することができる。

【0003】さらに、スパッタリングの工程中、化学反応はほとんど関与しない。また、基板に付着した原子と基板との密着性が非常によく、原子の付着に方向性がある。スパッタリングの条件は、真空度、蒸気圧、装置構

造、電源出力等の物理的パラメータの制御のみで決定される。

【0004】一般的な Thornton による薄膜の微細構造によれば、アルゴン圧力が高く、基板温度が低い ( $T_s/T_m < 0.3$ ) ときに発生する微細構造が、領域 1 (Zone-1) である。薄膜は、密度が低く、電気比抵抗が高く、光に対する鏡面反射率が低い。耐環境性の弱い膜である。アルゴン圧力が低く、基板温度が低い ( $T_s/T_m < 0.3$ ) ときに発生する微細構造が、領域 T (Zone-T) である。薄膜は、密度が高く、電気比抵抗が低く、光の鏡面反射率が高い。耐環境性に優れた膜で、繊維状の柱状構造となる。なお、上記  $T_s$  は基板温度 (K) を示し、 $T_m$  は材料の融点 (K) を示す。

【0005】例えば、ポリシリコン膜をガラス基板上に形成する場合では、真空中におけるガラス基板の熱伝導性が悪いので、実用的には、基板温度を領域 1 程度までしか上げることができず、グレインサイズの大きなポリシリコン薄膜を形成することが難しいという問題がある。そのため、LCD 用薄膜トランジスタ（以下「薄膜トランジスタ」を「TFT」と称する）の製造は、安価な低歪点ガラスにプラズマ CVD またはスパッタリング等でのアモルファスシリコン膜をエキシマレーザアニールすることで、比較的大きなグレインサイズで大きな移動度のポリシリコン膜を形成する方法に取って代わられているのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記課題を解決するためになされたもので、基板上に高品質な薄膜を形成するための触媒スパッタリングによる薄膜形成方法及び薄膜形成装置並びに半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、高品質で且つ大型の表示装置にも適用可能な薄膜を形成するための触媒スパッタリングによる薄膜形成方法及び薄膜形成装置並びに半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0008】本発明のさらに他の目的は、高品質な薄膜の形成を可能とするとともに、熱触媒体の劣化を防ぐことが可能な触媒スパッタリングによる薄膜形成方法及び薄膜形成装置並びに半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題は、請求項 1 に係る発明によれば、真空容器中において、基板とターゲットとの間に熱触媒体を配置して、スパッタリングにより基板に薄膜を形成する触媒スパッタリングによる薄膜形成方法であって、前記基板上に薄膜を形成するときに、前記熱触媒体を加熱し、前記ターゲットに含まれる金属を含む薄膜を前記基板上に堆積させることにより解決される。このように構成することにより、熱触媒体

が、スパッタリングにより飛来してくるターゲット材の分子、原子に高いエネルギーを付与し、またその輻射熱で基板表面温度を昇温させるので、基板表面での原子、分子の泳動が大きくなり、基板表面に凹凸形状があっても、ステップカバレッジの良い薄膜が形成でき、選択比の大きいホールの埋め込みが可能となる。

【0010】このとき、前記熱触媒体は、高融点金属をセラミックスコーティングしたもの、または炭化ケイ素コーティングしたもの、または、表面を酸化又は窒化させたシリコンであり、前記薄膜として、半導体膜、金属酸化物膜、金属窒化物膜、導電性窒化膜、単体金属膜、合金膜、金属シリサイド膜、高誘電率膜、強誘電体膜よりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の膜を形成すると好適である。このような表面が酸化劣化しにくい熱触媒体を用いると、触媒スパッタリングにより金属酸化物膜等の薄膜を形成することが可能となる。

【0011】このとき、前記半導体膜は、錫とゲルマニウムと鉛とのうち少なくともいずれか一つ以上を含有する半導体膜であるとよい。このように、錫、ゲルマニウム、鉛のいずれか一つ以上を用いていることから、例えば、得られたシリコン層中に、四族元素である錫や鉛が混入してしまっても、これらは周期律表第四族の元素であってシリコン層中でキャリアにならず、そのためシリコン層は高抵抗なものとなる。よって、イオンドーピング（注入）等によるTFTの $V_{th}$ 調整や抵抗値調整が容易になり、高性能な回路構成が可能になる。また、シリコン層中に残留する錫や鉛は結晶欠落に電氣的に不活性にするため、得られたシリコン層は接合リークが低減され、移動度が高められたものとなる。

【0012】また、前記熱触媒体を加熱した後に、前記真空容器中に、不活性ガスと水素ガスのうち少なくとも一種のガスを導入して、前記基板上に薄膜を形成すると好適である。水素ガスを導入することにより、導入された水素ガスの一部が、熱触媒体での熱分解反応および触媒反応により、活性化水素イオン $H^*$ となつて、この活性化水素イオン $H^*$ が基板表面をクリーニングし、基板上に高品質の薄膜を形成することができる。また、この活性化水素イオン $H^*$ により、チャンバ内の残留酸素による成膜中の膜の酸化が低減され、酸素含有量の少ない薄膜を形成することができる。なお、ポリシリコン膜等の半導体膜中の酸素含有量は、少ないほど電子の流れが良好になり、好ましい。例えば、ポリシリコン膜等の半導体膜中の酸素含有量は、 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、好ましくは $3 \sim 5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であると好適であるが、本発明では、薄膜形成中に水素ガスを導入しているため、この数値を達成することが可能となる。

【0013】このとき、前記不活性ガスと前記水素ガスのうち少なくとも一種のガスは、少なくとも薄膜形成中において、前記真空容器内に常時供給されるように構成

してもよい。このように水素ガスを常時供給することにより、基板上のガス、水分等をクリーニングしながら薄膜形成を行うことができ、高品質の薄膜を形成することができる。また、不活性ガスを常時供給することにより、安定して薄膜を形成することができ、高品質の薄膜を形成することができる。

【0014】また、前記熱触媒体を加熱した後に、前記真空容器中に不活性ガスと窒素ガスのうち少なくとも一種のガスを導入し、前記少なくとも1種以上の膜として、金属窒化物膜、導電性窒化膜よりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の膜を形成するように構成することもできる。

【0015】このように、金属窒化物膜、導電性窒化膜を形成するときに窒素ガスを導入すると、熱触媒体での熱分解反応および触媒反応によって窒素ガスの一部が活性化窒素イオン $N^*$ となり、この活性化窒素イオン $N^*$ の窒化作用により、窒素イオン欠乏による膜の変質が防止され、本来の金属窒化物膜または導電性窒化膜の特性を有する膜を得ることができる。

【0016】このとき、前記不活性ガスと前記窒素ガスのうち少なくとも一種のガスは、少なくとも薄膜形成中において、前記真空容器内に常時供給されると好適である。このように不活性ガスおよび窒素ガスのうち少なくとも一種のガスを常時供給することにより、高品質の薄膜を形成することができる。

【0017】また、前記窒素ガスを導入したときには、前記真空容器中に水素ガスを導入するように構成することもできる。このように水素ガスを導入することにより、導入された水素ガスの一部が、熱触媒体での熱分解反応および触媒反応により、活性化水素イオン $H^*$ となつて、この活性化水素イオン $H^*$ が基板表面をクリーニングし、基板上に高品質の薄膜を形成することができる。なお、ポリシリコン膜等の半導体膜中の酸素含有量は、少ないほど電子の流れが良好になり、好ましい。例えば、ポリシリコン膜等の半導体膜中の酸素含有量は、 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、好ましくは $3 \sim 5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であると好適であるが、本発明では、薄膜形成中に水素ガスを導入しているため、この数値を達成することが可能となる。

【0018】このとき、前記不活性ガス、前記水素ガス、前記窒素ガスのうち少なくとも一種のガスは、少なくとも薄膜形成中において、前記真空容器内に常時供給されると好適である。このように不活性ガス、水素ガス、窒素ガスのうち少なくとも一種のガスを常時供給することにより、高品質の薄膜を形成することができる。

【0019】このとき、前記基板へ薄膜が形成されている途中で、ガス制御手段によって、前記水素ガス、前記窒素ガスのうち少なくとも一種のガスの供給を増減させて高速成膜とするとよい。このように構成することにより、真空容器中において、スパッタリングに用いるアル

ゴンガス等の不活性ガスの割合を高くすることができるので、基板への薄膜形成が高速で行われ作業性を向上させることが可能となる。

【0020】また、前記薄膜の形成開始前および形成開始後における前記水素ガス、前記窒素ガスのうち少なくとも一種のガスの供給量を、前記薄膜の形成中における前記水素ガス、前記窒素ガスのうち少なくとも一種のガスの供給量よりも多くして基板表面およびターゲット表面のクリーニング効果を高めてもよい。このように構成することにより、成膜前後に、熱触媒体により、活性化水素イオン $H^*$ 又は活性化酸素イオン $O^*$ 、活性化窒素イオン $N^*$ を大量に発生させ、クリーニング、膜ストレス低減、膜の変質防止等を促進させることができる。なお、ポリシリコン膜等の半導体膜中の酸素含有量は、少ないほど電子の流れが良好になり、好ましい。例えば、ポリシリコン膜等の半導体膜中の酸素含有量は、 $1 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下、好ましくは $3 \sim 5 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下であると好適であるが、本発明では、薄膜形成中に水素ガスを導入しているため、この数値を達成することが可能となる。

【0021】また、前記熱触媒体を加熱した後に、前記真空容器中に不活性ガスと酸素ガスのうち少なくとも一種のガスを導入し、前記少なくとも1種以上の膜として、金属酸化物膜、高誘電率膜、強誘電体膜よりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の膜を形成するように構成することもできる。このように、金属酸化物膜、高誘電率膜、強誘電体膜を形成するときに酸素ガスを導入することにより、導入された酸素ガスの一部が、熱触媒体による熱分解反応および触媒反応により活性化酸素イオン $O^*$ となり、この活性化酸素イオン $O^*$ により、ターゲットから飛来する薄膜原料原子または分子が、酸化作用を受けるため、絶縁性が高く、高性能・高品質の金属酸化物膜、高誘電率膜、強誘電体膜を堆積することが可能となる。また、この活性化酸素イオン $O^*$ により、基板およびターゲットの表面に吸着されているガス、有機物汚れ、水分等が除去され、基板およびターゲットの表面クリーニングを行うことができる。

【0022】このとき、前記不活性ガスと前記酸素ガスの少なくとも一種のガスは、少なくとも薄膜形成中において、前記真空容器内に常時供給されると好適である。このように酸素ガスを常時供給することにより、基板上のガス、水分等をクリーニングしながら薄膜形成を行うことができ、高品質の薄膜を形成することができる。また、不活性ガスを常時供給することにより、安定して薄膜を形成することができ、高品質の薄膜を形成することができる。

【0023】これらのとき、前記基板へ薄膜が形成されている途中で、ガス制御手段によって、前記酸素ガスまたは前記水素ガスまたは前記窒素ガスの供給を増減させて高速成膜とするとよい。このように構成することによ

り、真空容器中において、スパッタリングに用いるアルゴンガス等の不活性ガスの割合を高くすることができるので、基板への薄膜形成が高速で行われ作業性を向上させることが可能となる。

【0024】また、このとき、前記薄膜の形成開始前および形成開始後における前記酸素ガスまたは前記水素ガスまたは前記窒素ガスの供給量を、前記薄膜の形成中における前記酸素ガスまたは前記水素ガスまたは前記窒素ガスの供給量よりも多くして、基板表面およびターゲット表面のクリーニング効果を高めてもよい。このように構成することにより、成膜前後に、熱触媒体により、活性化水素イオン $H^*$ 又は活性化酸素イオン $O^*$ 、活性化窒素イオン $N^*$ を大量に発生させ、クリーニング、膜ストレス低減、膜の変質防止等を促進させることができる。

【0025】また、上記課題は、請求項16に係る発明によれば、真空容器中において、基板とターゲットとの間に熱触媒体を配置してスパッタリングにより基板に薄膜を形成する触媒スパッタリングによる薄膜形成方法であって、前記熱触媒体は、金属、またはセラミックスまたは炭化ケイ素を芯として金属をコーティングしたものであり、前記真空容器中に不活性ガスと水素ガス、または水素ガスのみを導入し、前記薄膜の形成開始前および形成終了後には、前記熱触媒体を、前記熱触媒体の金属の融点未満の温度とし、前記薄膜の形成中には、前記熱触媒体の金属による蒸着可能な温度とし、前記熱触媒体の金属および前記ターゲットに含まれる金属を含む薄膜を前記基板上に堆積させ、前記薄膜として、半導体膜、金属窒化物膜、導電性窒化物膜、金属シリサイド膜よりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の膜を形成することにより解決される。このように水素ガスを導入することにより、導入された水素ガスの一部が、熱触媒体での熱分解反応および触媒反応により、活性化水素イオン $H^*$ となつて、この活性化水素イオン $H^*$ が基板表面をクリーニングし、基板上に高品質の薄膜を形成することができる。なお、ポリシリコン膜等の半導体膜中の酸素含有量は、少ないほど電子の流れが良好になり、好ましい。例えば、ポリシリコン膜等の半導体膜中の酸素含有量は、 $1 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下、好ましくは $3 \sim 5 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下であると好適であるが、本発明では、薄膜形成中に水素ガスを導入しているため、この数値を達成することが可能となる。

【0026】また、熱触媒体として、金属、またはセラミックスまたは炭化ケイ素を芯として金属をコーティングしたものをを用いているので、スパッタリングの条件を選択することにより、基板上に、ターゲット材料だけでなく、熱触媒体に含まれる金属をも堆積させることができる。

【0027】このとき、前記半導体膜は、錫とゲルマニウムと鉛とのうち少なくともいずれか一つ以上を含有す

10

20

30

40

50



る半導体膜であるように構成することもできる。このように、錫、ゲルマニウム、鉛のいずれか一つ以上を用いていることから、例えば、得られたシリコン層中に、四族元素である錫や鉛が混入してしまっても、これらは周期律表第四族の元素であってシリコン層中でキャリアにならず、そのためシリコン層は高抵抗なものとなる。よって、イオンドーピング（注入）等によるTFETのV<sub>th</sub>調整や抵抗値調整が容易になり、高性能な回路構成が可能になる。また、シリコン層中に残留する錫や鉛は結晶欠陥に電氣的に不活性にするため、得られたシリコン層は接合リークが低減され、移動度が高められたものとなる。

【0028】また、前記熱触媒体の金属は、前記ターゲットに含まれる金属を含むようにしてもよい。これにより、基板上に、ターゲットに含まれる金属と同じである熱触媒体の金属をも堆積させることができる。

【0029】上記のとき、前記真空容器中に前記不活性ガスと前記水素ガスに加えて、または前記水素ガスに加えて窒素ガスを導入し、金属窒化物膜、導電性窒化膜よりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の膜を形成するように構成すると好適である。

【0030】このように、金属窒化物膜、導電性窒化膜を形成するときに窒素ガスを導入すると、熱触媒体での熱分解反応および触媒反応によって窒素ガスの一部が活性化窒素イオンN<sup>\*</sup>となり、この活性化窒素イオンN<sup>\*</sup>の窒化作用により、窒素イオン欠乏による膜の変質が防止され、本来の金属窒化物膜または導電性窒化膜の特性を有する膜を得ることができる。

【0031】このとき、前記水素ガスおよび前記窒素ガスのうち少なくとも一種のガスは、少なくとも薄膜形成中において、前記真空容器内に常時供給されるとよい。水素ガスおよび窒素ガスのうち少なくとも一種のガスを常時供給することにより、高品質の薄膜を形成することができる。

【0032】このとき、前記基板へ薄膜が形成されている途中で、ガス制御手段によって、前記水素ガス、前記窒素ガスの少なくとも一種のガスの供給を増減させて高速成膜とすると好適である。このように構成することにより、真空容器中において、スパッタリングに用いるアルゴンガス等の不活性ガスの割合を高くすることができるので、基板への薄膜形成が高速で行われ作業性を向上させることが可能となる。

【0033】また、前記水素ガスは、少なくとも薄膜形成中において、前記真空容器内に常時供給されるように構成することもできる。このように水素ガスを常時供給することにより、基板上のガス、水分等をクリーニングしながら薄膜形成を行うことができ、高品質の薄膜を形成することができる。

【0034】このとき、前記基板へ薄膜が形成されている途中で、ガス制御手段によって、前記水素ガスの供給

を増減させて高速成膜とすると好適である。このように構成することにより、真空容器中において、スパッタリングに用いるアルゴンガス等の不活性ガスの割合を高くすることができるので、基板への薄膜形成が高速で行われ作業性を向上させることが可能となる。

【0035】また、前記薄膜の形成開始前および形成開始後における前記水素ガスの供給量を、前記薄膜の形成中における前記水素ガスの供給量よりも多くして、基板表面およびターゲット表面のクリーニング効果を高めてもよい。このように構成することにより、成膜前後に、熱触媒体により、活性化水素イオンH<sup>\*</sup>を大量に発生させ、クリーニング、膜ストレス低減等を促進させることができる。

【0036】上記のとき、前記熱触媒体は、シート状、コイル状、ワイヤー状、網状のいずれかの形状を有する様にする好適である。

【0037】前記スパッタリング開始時には、前記熱触媒体と前記ターゲットとの間を遮蔽し、前記スパッタリングが安定した後に、前記熱触媒体と前記ターゲットとの遮蔽を解除するように構成すると好適である。このように構成すると、スパッタリングが安定してから基板上に薄膜を形成することができるので、基板上に、高品質の薄膜を形成することが可能となる。

【0038】また、前記基板の少なくとも半導体装置形成領域に段差を形成し、該段差を含む前記基板上に単結晶半導体膜をグラフォエピタキシャル成長させるようにしてもよい。即ち、基板に段差を設け、段差を含む基板上に単結晶半導体膜をグラフォエピタキシャル成長させているので、高い移動度を有し、動作特性に優れた単結晶半導体膜を得ることができる。

【0039】このとき、前記基板の少なくとも半導体装置形成領域に単結晶半導体と格子整合の良い物質層を形成し、該物質層を含む前記基板上に単結晶半導体膜をヘテロエピタキシャル成長させるように構成することもできる。即ち基板に単結晶半導体と格子整合の良い物質層を形成し、この物質層を含む基板上に単結晶半導体膜をヘテロエピタキシャル成長させているので、高い移動度を有し、動作特性に優れた単結晶半導体膜を得ることができる。

【0040】このとき、前記単結晶半導体と格子整合の良い物質層は、サファイアまたはスピネル構造体またはフッ化カルシウムを含む群より選ばれた、少なくとも一種以上の物質よりなるように構成するとよい。

【0041】上記課題は、請求項30に係る発明によれば、真空容器と、該真空容器内に配置された薄膜を形成させる基板と、前記真空容器内に配置された薄膜原料からなるターゲットと、スパッタリング電源と、を備えた薄膜形成装置であって、前記基板と前記ターゲットとの間には、熱触媒体が配置され、該熱触媒体を加熱する加熱手段と、前記真空容器内にガスを導入するガス導入系

と、を備え、前記ターゲットをスパッタリングして前記熱触媒体を介し、前記基板の表面に薄膜を形成することにより解決される。

【0042】このとき、前記ガス導入系から、不活性ガスと、水素ガスと、酸素ガスと、窒素ガスと、のうち少なくとも一つ以上を前記真空容器内へ所定量導入する制御手段を備えるように構成するとよい。このように構成することにより、上記ガス導入系により導入された水素ガス、酸素ガス、窒素ガスの一部が、熱触媒体での熱分解反応および触媒反応により、活性化水素イオン $H^*$ 、活性化酸素イオン $O^*$ 、活性化窒素イオン $N^*$ とすることが可能となる。この活性化水素イオン $H^*$ 、活性化酸素イオン $O^*$ が基板表面をクリーニングし、基板上に高品質の薄膜を形成することができる。また、活性化酸素イオン $O^*$ により、ターゲットから飛来する薄膜原料原子または分子が、酸化作用を受けるため、絶縁性が高く、高性能・高品質の金属酸化物膜、高誘電率膜、強誘電体膜を堆積することが可能となる。また、この活性化窒素イオン $N^*$ の窒化作用により、窒素イオン欠乏による膜の変質が防止され、本来の金属窒化物膜または導電性窒化膜の特性を有する膜を得ることができる。

【0043】また、前記ガス導入系は、前記真空容器内に位置するガス吹き出し部を備え、該ガス吹き出し部は前記熱触媒体との距離を変更する位置調整手段を備えているように構成してもよい。

【0044】前記熱触媒体は、高融点金属をセラミックスコーティングまたは炭化ケイ素コーティングしたもの又は表面を酸化又は窒化させたシリコンであると好適である。このような表面が酸化劣化しにくい熱触媒体を用いると、触媒スパッタリングにより金属酸化物膜等の薄膜を形成することが可能となる。

【0045】また、前記熱触媒体は、金属からなるもの、またはセラミックスまたは炭化ケイ素を芯として金属をコーティングしたものであってもよい。このような熱触媒体を用いることにより、スパッタリングの条件を選択することにより、基板上に、ターゲット材料だけでなく、熱触媒体に含まれる金属をも堆積させることができる。前記熱触媒体は、金属からなるもの、またはセラミックスまたは炭化ケイ素を芯として金属をコーティングしたものであって、前記熱触媒体の金属は、前記ターゲットに含まれる金属を含むように構成することもできる。

【0046】前記熱触媒体と前記ターゲットとの間に、移動可能なシャッターが配置されると好適である。このようなシャッターを配置すると、スパッタリングが安定してから基板上に薄膜を形成することができるので、基板上に、高品質の薄膜を形成することが可能となる。

【0047】また、前記基板は、前記真空容器内で可動可能な基板載置台に載置され、該基板載置台により前記熱触媒体との距離を調整可能とされていると好適であ

る。このとき、前記真空容器内にはレールが敷設され、前記基板載置台には前記レール上を移動可能な手段が取り付けられ、前記レール上において前記基板載置台を移動可能とすると好適である。前記薄膜形成装置は、シングルチャンバ或いはマルチチャンバから構成されるとよい。

【0048】また、前記ターゲットは、錫とゲルマニウムと鉛とのうち少なくともいずれか一つ以上を含有すると好適である。このように、錫、ゲルマニウム、鉛のいずれか一つ以上を用いていることから、例えば、得られたシリコン層中に、四族元素である錫や鉛が混入してしまっても、これらは周期律表第四族の元素であってシリコン層中でキャリアにならず、そのためシリコン層は高抵抗なものとなる。よって、イオンドーピング（注入）等によるTFETの $V_{th}$ 調整や抵抗値調整が容易になり、高性能な回路構成が可能になる。また、シリコン層中に残留する錫や鉛は結晶欠落に電氣的に不活性にするため、得られたシリコン層は接合リークが低減され、移動度が高められたものとなる。

【0049】前記熱触媒体は、シート状、コイル状、ワイヤー状、網状のいずれかの形状を有するするとよい。前記熱触媒体は、前記真空容器内で可動可能な熱触媒体保持手段に保持され、該熱触媒体保持手段は前記基板との距離を調整可能とされていると好適である。

【0050】また、前記熱触媒体は前記真空容器内に複数個配設されるとよい。このとき、前記複数の熱触媒体は同一素材或いは異なる素材からそれぞれ形成され流と好適である。前記複数の熱触媒体は同一形状或いは異形状にそれぞれ形成されるとよい。前記複数の熱触媒体は、それぞれ同一電流や電圧を供給する電源或いは異なる電流や電圧を供給する電源に接続されると好適である。

【0051】上記課題は、請求項47に係る発明によれば、真空容器中において、基板とターゲットとの間に熱触媒体を配置してスパッタリングにより基板上に薄膜層を形成し、該薄膜層を含む半導体装置を製造する方法であって、前記真空容器内に、水素ガスまたは酸素ガスを供給して熱触媒体で発生した活性化水素イオン $H^*$ または活性化酸素イオン $O^*$ で前記基板上をクリーニングするクリーニング工程と、前記真空容器に水素ガス、または酸素ガス、または窒素ガス、または水素ガスと窒素ガス、または酸素ガスと窒素ガスを少なくとも薄膜形成中において常時供給すると共に、不活性ガスを供給してスパッタリングにより前記基板上に薄膜を形成する薄膜形成工程と、を備え、前記クリーニング工程と前記薄膜形成工程とを繰り返すことにより、前記基板の少なくとも薄膜半導体装置形成領域に、少なくとも半導体薄膜とゲート絶縁膜を連続成膜して薄膜層を形成し、該薄膜層に所定の処理を施し、トップゲート型TFETを製作することにより解決される。

【0052】また、上記課題は、請求項48に係る発明によれば、真空容器中において、基板とターゲットとの間に熱触媒体を配置してスパッタリングにより基板に薄膜層を形成し、該薄膜層を含む半導体装置を製造する方法であって、前記真空容器内に、水素ガスまたは酸素ガスを供給して熱触媒体で発生した活性化水素イオン $H^*$ または活性化酸素イオン $O^*$ で前記基板上をクリーニングするクリーニング工程と、前記真空容器に水素ガス、または酸素ガス、または窒素ガス、または水素ガスと窒素ガス、または酸素ガスと窒素ガスを少なくとも薄膜形成中において常時供給すると共に、不活性ガスを供給してスパッタリングにより前記基板上に薄膜を形成する薄膜形成工程と、を備え、前記クリーニング工程と前記薄膜形成工程とを繰り返すことにより、予めゲート電極が形成された前記基板の少なくとも薄膜半導体装置形成領域に少なくともゲート絶縁膜を成膜し、該ゲート絶縁膜に連続して少なくとも半導体膜を成膜して半導体薄膜層を形成し、該半導体薄膜層に連続して少なくとも保護膜を形成し、前記半導体薄膜層および前記保護膜に所定の処理を施し、ボトムゲート型TFETを作製することにより解決される。

【0053】さらに、上記課題は、請求項49に係る発明によれば、真空容器中において、基板とターゲットとの間に熱触媒体を配置してスパッタリングにより基板に薄膜層を形成し、該薄膜層を含む半導体装置を製造する方法であって、前記真空容器内に、水素ガスまたは酸素ガスを供給して熱触媒体で発生した活性化水素イオン $H^*$ または活性化酸素イオン $O^*$ で前記基板上をクリーニングするクリーニング工程と、前記真空容器に水素ガス、または酸素ガス、または窒素ガス、または水素ガスと窒素ガス、または酸素ガスと窒素ガスを少なくとも薄膜形成中において常時供給すると共に、不活性ガスを供給してスパッタリングにより前記基板上に薄膜を形成する薄膜形成工程と、を備え、前記クリーニング工程と前記薄膜形成工程とを繰り返すことにより、予め第1のゲート電極が形成された前記基板の少なくとも薄膜半導体装置形成領域に少なくとも第1のゲート絶縁膜を成膜し、該第1のゲート絶縁膜に連続して少なくとも半導体膜を成膜することにより半導体薄膜層を形成し、該半導体薄膜層に連続して少なくとも第2のゲート絶縁膜を成膜し、該第2のゲート絶縁膜に連続して少なくとも第2のゲート電極のための金属膜を成膜し、前記第2のゲート絶縁膜および前記第2のゲート電極のための金属膜および前記半導体薄膜層に所定の処理を施し、デュアルゲート型TFETを作製することにより解決される。

【0054】これらのとき、前記薄膜形成工程の形成前、途中、後の少なくとも一つで、前記水素ガス、または前記酸素ガス、または窒素ガス、または前記水素ガスおよび前記窒素ガス、または前記酸素ガスおよび窒素ガスの供給を増減して高速成膜とすると好適である。この

ように構成することにより、真空容器中において、スパッタリングに用いるアルゴンガス等の不活性ガスの割合を高くすることができるので、基板への薄膜形成が高速で行われ作業性を向上させることが可能となる。

【0055】また、前記薄膜層は、一つのチャンバを備えたシングルチャンバからなる前記真空容器内で形成するとよい。

【0056】また、前記膜は、複数のチャンバを備えたマルチチャンバからなる前記真空容器内の、前記ターゲットに対応した前記チャンバ内で形成するように構成してもよい。このとき、前記膜のうち半導体膜は、錫とゲルマニウムと鉛とのうち少なくともいずれか一つ以上を含有する半導体膜であるように構成することもできる。

【0057】上記のとき、前記基板の少なくとも半導体装置形成領域に段差を形成し、該段差を含む前記基板上に単結晶半導体膜をグラフォエピタキシャル成長させるように構成すると好適である。即ち、基板に段差を設け、段差を含む基板上に単結晶半導体膜をグラフォエピタキシャル成長させているので、高い移動度を有し、動作特性に優れた単結晶半導体膜を得ることができる。

【0058】また、前記基板の少なくとも半導体装置形成領域に単結晶半導体と格子整合の良い物質層を形成し、該物質層を含む前記基板上に単結晶半導体膜をヘテロエピタキシャル成長させるように構成してもよい。即ち基板に単結晶半導体と格子整合の良い物質層を形成し、この物質層を含む基板上に単結晶半導体膜をヘテロエピタキシャル成長させているので、高い移動度を有し、動作特性に優れた単結晶半導体膜を得ることができる。

【0059】このとき、前記単結晶半導体と格子整合の良い物質層は、サファイアまたはスピネル構造体またはフッ化カルシウムを含む群より選ばれた、少なくとも一種以上の物質よりなるように構成することもできる。

【0060】前記半導体膜を電界効果トランジスタのチャンネル領域、ソース領域及びドレイン領域に適用し、これら各領域に注入した不純物種及び／またはその濃度を制御すると好適である。

【0061】

【発明の実施の形態】次に、本発明に係る触媒スパッタリングによる薄膜形成方法及び薄膜形成装置並びに半導体装置の製造方法について、好適な実施の形態を図1に基づいて説明する。本発明における触媒スパッタリングによる薄膜形成方法は、真空容器1中において、基板10とターゲット4との間に熱触媒体5を配置して、スパッタリングにより基板に薄膜を形成する方法である。

【0062】ここで、触媒スパッタリングとは、スパッタされた薄膜原料原子、分子の少なくとも一部を、融点未満に加熱された熱触媒体5の触媒反応、熱分解反応による高いエネルギー付与により活性化、イオン化させて、これらの堆積種を、少なくとも熱触媒体の輻射熱で

加熱された基板上に堆積させる方法である。

【0063】また、導入した水素ガス、または酸素ガス、または窒素ガスの少なくとも一部から、融点未満に加熱された熱触媒体の熱分解反応または触媒反応によって高いエネルギーの活性化水素イオン $H^*$ 、または活性化酸素イオン $O^*$ 、または活性化窒素イオン $N^*$ を発生させ、これらの活性化イオンにより、ターゲット4、基板10、成膜された膜等のクリーニング、成膜中の酸化作用促進、成膜中の窒化作用促進を図り、高性能、高品質のスパッタリング膜を形成する方法でもある。

【0064】本発明の触媒スパッタリングは、例えば、DCスパッタリング法、RFスパッタリング法、反応性スパッタリング法、非平衡型マグネトロンスパッタリング法、改良非平衡型マグネトロンスパッタリング法、プラズマスパッタリング法、バイアススパッタリング法、リングマグネトロンスパッタリング法、コリメートスパッタリング法、連続式スパッタリング法、バッチ式スパッタリング法、カルーセル型スパッタリング法、対向ターゲットスパッタリング法で行う。

【0065】本発明の薄膜形成方法によって形成される薄膜は、シリコン、シリコンゲルマニウム、炭化ケイ素、化合物半導体（少なくともガリウムヒ素、ガリウムリン、ガリウムナイトライドのいずれかを含む）、ダイヤモンドのいずれかのアモルファスまたは多結晶または微結晶または単結晶の半導体薄膜、酸化シリコン、不純物（少なくともリンシリケートガラス（PSG）、ボロンシリケートガラス（BSG）、ボロンリンシリケートガラス（BPSG）のいずれかを含む）含有の酸化シリコン、窒化シリコン、窒酸化シリコン、酸化モリブデン、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化タンタル、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）、酸化アルミニウム、酸化インジウム等の絶縁性薄膜、タングステン、チタン、タンタル、モリブデン等の高融点金属薄膜、窒化タングステン、窒化チタン、窒化タンタル、窒化モリブデン、窒化ニオブ、窒化バナジウム、窒化ジルコニウム等の導電性窒化薄膜、モリブデンシリサイド、タングステンシリサイド、チタンシリサイド、タンタルシリサイド等の高融点シリサイド薄膜、銅、アルミニウム、アルミニウム-シリコン又はアルミニウム-シリコン-銅からなる金属薄膜、ITO（Indium Tin Oxide）、IZO（Indium Zinc Oxide）の導電性透明酸化膜、 $SrTiO_3$ 、 $(Ba, Sr)TiO_3$ （BST）等の高誘電率薄膜、 $SrBi_2Ta_2O_9$ （SBT）、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ （PZT）、 $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ （PLZT）、 $BaTiO_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ （BIT）等の強誘電体薄膜等である。

【0066】本発明の真空容器1は、シングルチャンバ或いはマルチチャンバから構成される。シングルチャンバからなる真空容器1を用いる場合には、装置が簡易な

構成であるという利点がある。他方、マルチチャンバからなる真空容器1を用いる場合には、異なる組成の複数の薄膜を形成する場合に、形成する膜ごとに導入するガスを変更しても、ガスを導入する室が異なり、導入するガスが互いに混合しないため、また、薄膜を形成する室が異なり、他の膜の混入がないため、高品質の薄膜を形成することができる。

【0067】本発明の熱触媒体5は、シート状、図1に示すようなコイル状、ワイヤー状、図2に示すような網状のいずれかの形状を有する。また、熱触媒体5は、図20に示すように、真空容器1内で可動可能な熱触媒体保持手段5bに保持し、熱触媒体保持手段5bは、基板10との距離を調整可能としてもよい。

【0068】熱触媒体5は、図20に示すように、真空容器1内に複数個配設してもよい。この場合、熱触媒体5は、同一素材或いは異なる素材からそれぞれ形成される。また、これらの熱触媒体は同一形状或いは異形状にそれぞれ形成される。複数の熱触媒体5は、それぞれ同一電流や電圧を供給する電源或いは異なる電流や電圧を供給する電源に接続される。

【0069】また、本発明の基板10は、シリコン、ゲルマニウム、シリコンゲルマニウム、シリコンカーバイド、ガリウムヒ素、ガリウムアルミニウムヒ素、ガリウム燐、インジウム燐、セレン化亜鉛、硫化カドミウム、石英ガラス、ほうけい酸ガラス、アルミノけい酸ガラス、ダイヤモンド薄膜コーティングガラス、耐熱性樹脂を含む半導体または絶縁性の材料から選ばれたものから構成される。

【0070】基板10は、真空容器1内で可動可能な基板載置台2に載置され、基板載置台2により熱触媒体5との距離を調整可能とされる。また、図20に示すように、真空容器1内にレール6が敷設され、基板載置台2に、レール6上を移動可能な手段が取り付けられ、レール6上において基板載置台2を移動可能とするように構成しても良い。本発明のターゲット4は、金属、窒化金属、酸化金属、またはそれらの混合金属、又はそれらの焼結体から構成される。

【0071】本発明の真空容器1には、真空容器内1にガスを導入するためのガス導入系3が設けられる。このガス導入系3は、真空容器1内に位置するガス吹き出し部を備え、ガス吹き出し部は、熱触媒体5との距離を変更する位置調整手段を備える。

【0072】また、本発明では、熱触媒体5とターゲット4との間に、移動可能なシャッター7が配置される。このシャッター7により、スパッタリング開始時には、熱触媒体5とターゲット4との間を遮蔽され、スパッタリングが安定した後に、熱触媒体5とターゲット4との遮蔽が解除される。このように構成することにより、基板10上に、高品質の薄膜を形成することが可能となる。

【0073】また、シャッター7が、真空容器1内の、熱触媒体5よりもターゲット4側に配置されることにより、スパッタリング開始前の熱触媒体5の温度昇温時において、熱触媒体5の副射熱を効率良く基板10に伝えることができ、基板10表面の昇温が容易となり、電力の節約、生産性の向上、成膜の品質向上等を図ることが可能となる。また、スパッタリング中には、熱触媒体5の輻射熱でターゲット表面温度が昇温し、アウトガスの促進とスパッタリングの安定化、スパッタリング成膜速度の向上が図られるので、スパッタリングパワーをセーブでき、生産性向上とコストダウンが可能となる。

【0074】本発明では、基板10上に薄膜を形成するときに、熱触媒体5を加熱し、ターゲット4に含まれる金属を含む薄膜を基板10上に堆積させる。

【0075】請求項2に係る発明によると、高融点金属をセラミックスコーティングしたもの、または炭化ケイ素コーティングしたもの、または、表面を酸化又は窒化させたシリコンのいずれかである熱触媒体5（以下、「表面がコーティングされた熱触媒体5」と称する）を用いたときには、基板10上には、半導体膜、金属酸化物膜、金属窒化物膜、導電性窒化膜、単体金属膜、合金膜、金属シリサイド膜、高誘電率膜、強誘電体膜よりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の膜を形成することができる。

【0076】高融点金属をセラミックスまたは炭化ケイ素コーティングしたもの、または、表面を酸化又は窒化させたシリコンは、表面が、セラミックス、炭化ケイ素、酸化シリコン、窒化シリコンにより被覆されており、真空容器1中に酸素ガスを導入しても酸化劣化しにくいため、金属酸化物膜、高誘電率膜、強誘電体膜等の成膜にも適している。

【0077】ここで、請求項2でいう高融点金属としては、タングステン、トリア含有タングステン、白金、パラジウム、タンタル、モリブデン、シリコン等がある。また、高融点金属にコーティングをするセラミックスとしては、例えば、アルミナ等がある。表面がコーティングされた熱触媒体5を用いて基板10上に薄膜を形成するときには、熱触媒体5は、例えば薄膜を構成する金属材料の少なくとも軟化点以上、好ましくは融点以上で、熱触媒体5の融点未満の温度に加熱される。

【0078】また、半導体膜とは、例えばシリコン、ガリウムヒ素、炭化ケイ素からなる膜等である。金属酸化物膜とは酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化インジウムからなる膜等、金属窒化物膜とは、窒化シリコンからなる膜等、導電性窒化膜とは、窒化タングステン、窒化チタン、窒化タンタル、窒化モリブデンからなる膜等、単体金属膜とは、アルミニウム、銅からなる膜等、合金膜とは、アルミニウム-シリコン、銅-シリコンからなる膜等、金属シリサイド膜とは、タングステンシリサイド、チタンシリサイドからなる膜等、高誘電率膜と

は、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ （BST）からなる膜等、強誘電体膜とは、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ （SBT）、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ （PZT）、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ からなる膜等である。

【0079】また、半導体膜として、錫とゲルマニウムと鉛とのうち少なくともいずれか一つ以上を含有する半導体膜を形成することもできる。このように、錫、ゲルマニウム、鉛のいずれか一つ以上を用いていることから、例えば、得られたシリコン層中に、四族元素である錫や鉛が混入してしまっても、これらは周期律表第四族の元素であってシリコン層中でキャリアにならず、そのためシリコン層は高抵抗なものとなる。よって、イオンドーピング（注入）等によるTFTの $V_{th}$ 調整や抵抗値調整が容易になり、高性能な回路構成が可能になる。また、シリコン層中に残留する錫や鉛は結晶欠落に電気的に不活性にするため、得られたシリコン層は接合リークが低減され、移動度が高められたものとなる。

【0080】表面がコーティングされた熱触媒体5を加熱した後は、真空容器1中に、不活性ガスと水素ガスのうち少なくとも一種のガス、すなわち不活性ガス、または水素ガス、または不活性ガスと水素ガスとの混合ガスを導入して、基板10上に半導体膜等の薄膜を形成する。このように、基板10へ薄膜を形成するときに、水素ガスを供給するので、供給された水素ガスの一部が活性化水素イオン $\text{H}^*$ となって、この活性化水素イオン $\text{H}^*$ が基板10表面をクリーニングし、基板10上に高品質の薄膜を形成することができる。なお、本発明で不活性ガスとは、アルゴンガス、クリプトンガス、キセノンガス等をいう。不活性ガスと水素ガスのうち少なくとも一種のガスは、少なくとも薄膜形成中において、真空容器1内に常時供給される。また、基板10へ薄膜が形成されている途中で、ガス制御手段によって、水素ガスの供給を増減させる。

【0081】また、本発明では、真空容器1中に、不活性ガスと窒素ガスのうち少なくとも一種のガス、または窒素ガスと水素ガス、または不活性ガスと窒素ガスと水素ガスを導入し、金属窒化物膜、導電性窒化膜よりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の膜を形成する。このように、金属窒化物膜、導電性窒化膜を形成するときに窒素ガスを導入すると、熱触媒体での熱分解反応および触媒反応によって窒素ガスの一部が活性化窒素イオン $\text{N}^*$ となり、この活性化窒素イオン $\text{N}^*$ の窒化作用により、窒素イオン欠乏による膜の変質が防止され、本来の金属窒化物膜または導電性窒化膜の特性を有する膜を得ることができる。

【0082】また、窒素ガスと共に水素ガスを真空容器1中に導入することにより、供給された水素ガスの一部が活性化水素イオン $\text{H}^*$ となって、この活性化水素イオン $\text{H}^*$ が基板表面をクリーニングし、基板10上に高品質の薄膜を形成することができる。

【0083】これらの不活性ガス、または水素ガス、または窒素ガス、または不活性ガスと窒素ガス、または不活性ガスと水素ガス、または窒素ガスと水素ガス、または不活性ガスと窒素ガスと水素ガスは、少なくとも薄膜形成中において、真空容器 1 内に常時供給される。また、基板 10 へ薄膜が形成されている途中で、ガス制御手段によって、水素ガス、または窒素ガス、または水素ガスと窒素ガスの供給を増減させる。薄膜の形成開始前および形成開始後における水素ガス、または窒素ガス、または水素ガスと窒素ガスの供給量を、薄膜の形成中における水素ガス、または窒素ガス、または水素ガスと窒素ガスの供給量よりも多くする。このとき、基板 10 へ薄膜が形成されている途中で、ガス制御手段によって、水素ガスまたは窒素ガスの供給を増減させる。

【0084】また、本発明では、表面がコーティングされた熱触媒体 5 を加熱した後に、真空容器 1 中に不活性ガスと酸素ガスのうち少なくとも一種のガス、すなわち不活性ガス、または酸素ガス、または不活性ガスと酸素ガスを導入し、金属酸化物膜、高誘電率膜、強誘電体膜よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種以上の膜を形成する。

【0085】このとき、不活性ガス、または酸素ガス、または不活性ガスと酸素ガスは、少なくとも薄膜形成中において、真空容器 1 内に常時供給する。また、基板 10 へ薄膜が形成されている途中で、ガス制御手段によって、酸素ガスまたは水素ガスまたは窒素ガスの少なくとも一種のガスの供給を増減させる。薄膜の形成開始前および形成開始後における酸素ガスまたは水素ガスの供給量を、前記薄膜の形成中における前記酸素ガスまたは前記水素ガスの供給量よりも多くすることもできる。

【0086】また、本発明では、熱触媒体 5 を、金属、またはセラミックスまたは炭化ケイ素を芯として金属をコーティングしたものとし、半導体膜、金属窒化物膜、導電性窒化膜、金属シリサイド膜よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種以上の膜を形成する。このとき、半導体膜として、錫とゲルマニウムと鉛とのうち少なくともいずれか一つ以上を含有する半導体膜を形成することもできる。

【0087】このとき、金属としては、例えば、前記の請求項 2 でいう高融点金属（タングステン、トリア含有タングステン、白金、パラジウム、タンタル、モリブデン、シリコン等）に加え、銅、アルミニウム等も含まれる。このように、熱触媒体 5 として金属、またはセラミックスまたは炭化ケイ素を芯として金属をコーティングしたもの（以下、「金属が表面に裸出した熱触媒体」とする）を用いた場合、スパッタリングの条件を選択することにより、基板 10 上に、ターゲット 4 の材料だけでなく、熱触媒体 5 に含まれる金属をも堆積させることができる。

【0088】このとき、薄膜の形成開始前および形成終

了後には、熱触媒体 5 を、熱触媒体 5 の金属の融点未満の温度とし、薄膜の形成中には、熱触媒体 5 の金属による蒸着可能な温度とする。温度をこのように設定することにより、熱触媒体 5 の金属の基板 10 上への堆積を制御することができる。

【0089】金属が表面に裸出した熱触媒体を用いてスパッタリングを行う場合、真空容器 1 中に不活性ガスと水素ガス、または水素ガスのみを導入して、熱触媒体 5 の酸化劣化防止と基板 10 上のクリーニングを行いながら薄膜を形成する。

【0090】金属が表面に裸出した熱触媒体を用いてスパッタリングを行う際には、熱触媒体 5 の金属が、ターゲット 4 に含まれる金属を含むように構成することもできる。このようにすることにより、基板 10 上に、ターゲット 4 と同じ金属を、熱触媒体 5 による蒸着により堆積することができる。

【0091】このとき、真空容器 1 中に不活性ガスと水素ガスに加えて、または水素ガスに加えて窒素ガスを導入し、金属窒化物膜、導電性窒化膜よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種以上の膜を形成してもよい。このように、金属窒化物膜、導電性窒化膜を形成するときに窒素ガスを導入すると、熱触媒体での熱分解反応および触媒反応によって窒素ガスの一部が活性化窒素イオン  $N^*$  となり、この活性化窒素イオン  $N^*$  の窒化作用により、窒素イオン欠乏による膜の変質が防止され、本来の金属窒化物膜または導電性窒化膜の特性を有する膜を得ることができる。

【0092】熱触媒体 5 として金属が表面に裸出した熱触媒体を用いる場合も、水素ガスまたは窒素ガス、または水素ガスと窒素ガスを、少なくとも薄膜形成中において、真空容器 1 内に常時供給する。また、基板 10 へ薄膜が形成されている途中で、ガス制御手段によって、水素ガスまたは窒素ガス、または水素ガスと窒素ガスの供給を増減させることもできる。さらに、薄膜の形成開始前および形成開始後における水素ガスの供給量を、薄膜の形成中における水素ガスの供給量よりも多くすることもできる。

【0093】なお、熱触媒体 5 として、金属が表面に裸出した熱触媒体を用いた場合、真空容器内 1 に酸素ガスを導入することは適さない。真空容器 1 内に酸素ガスを導入すると、熱触媒体 5 表面が酸化劣化して熱触媒体 5 が断線するからである。

【0094】本発明では、基板の少なくとも半導体装置形成領域に段差を形成し、この段差を含む基板 10 上に単結晶半導体膜をグラフォエピタキシャル成長させることもできる。また、基板 10 の少なくとも半導体装置形成領域に単結晶半導体と格子整合の良い物質層を形成し、この物質層を含む基板 10 上に単結晶半導体膜をヘテロエピタキシャル成長させる。また、単結晶半導体と格子整合の良い物質層は、サファイアまたはスピネル構

10

20

30

40

50

造体またはフッ化カルシウムからなる群より選ばれた物質とする。ここで、本発明における単結晶半導体とは、単結晶シリコンのみならず、単結晶ガリウム・砒素や単結晶シリコン・ゲルマニウム等の単結晶化合物半導体も含む概念である。また、本発明における単結晶には、単結晶のみからなるものだけでなく、亜粒界や転位を含有する単結晶も含むものである。

【0095】本発明に係る半導体装置の製造方法は、真空容器1中において、基板10とターゲット4との間に熱触媒体5を配置してスパッタリングにより基板10に薄膜層を形成し、この薄膜層を含む半導体装置を製造する方法である。本発明に係る半導体装置の製造方法は、電界効果トランジスタ(FET)(MIS型と接合型)およびバイポーラトランジスタ薄膜トランジスタのいずれにも適用できるものである。

【0096】本発明では、真空容器10中に水素ガスまたは酸素ガスを供給して熱触媒体5で発生した活性化水素イオン $H^*$ または活性化酸素イオン $O^*$ で前記基板上をクリーニングするクリーニング工程と、真空容器1に水素ガス、または酸素ガス、または窒素ガス、または水素ガスと窒素ガス、または酸素ガスと窒素ガスを少なくとも薄膜形成中において常時供給すると共に、不活性ガスを供給してスパッタリングにより前記基板上に薄膜を形成する薄膜形成工程と、を行う。そして、このクリーニング工程と薄膜形成工程とを繰り返すことにより、基板10の少なくとも薄膜半導体装置形成領域に、少なくとも半導体薄膜とゲート絶縁膜を連続成膜して薄膜層を形成する。この薄膜層に所定の処理を施し、トップゲート型TFTを製作する。

【0097】さらに、本発明では、水素ガスまたは酸素ガスを供給して熱触媒体5で発生した活性化水素イオン $H^*$ または活性化酸素イオン $O^*$ で前記基板上をクリーニングするクリーニング工程と、真空容器1に水素ガス、または酸素ガス、または窒素ガス、または水素ガスと窒素ガス、または酸素ガスと窒素ガスを少なくとも薄膜形成中において常時供給すると共に、不活性ガスを供給してスパッタリングにより前記基板上に薄膜を形成する薄膜形成工程と、を行う。そして、このクリーニング工程と薄膜形成工程とを繰り返すことにより、予めゲート電極が形成された基板10の少なくとも薄膜半導体装置形成領域に少なくともゲート絶縁膜を成膜し、このゲート絶縁膜に連続して少なくとも半導体膜を成膜して半導体薄膜層を形成する。この半導体薄膜層に連続して少なくとも保護膜を形成し、半導体薄膜層および保護膜に所定の処理を施し、ボトムゲート型TFTを製作する。

【0098】このように、水素ガスまたは酸素ガスを供給し、熱触媒体を加熱して触媒作用が可能な状態にし、少なくともシリコン膜等の半導体膜とゲート絶縁膜を連続成膜することで、ゲートチャンネル部を低ストレス、低コンタミとすることが可能となる。

【0099】また、本発明では、水素ガスまたは酸素ガスを供給して熱触媒体で発生した活性化水素イオン $H^*$ または活性化酸素イオン $O^*$ で前記基板上をクリーニングするクリーニング工程と、真空容器1に水素ガス、または酸素ガス、または窒素ガス、または水素ガスと窒素ガス、または酸素ガスと窒素ガスを少なくとも薄膜形成中において常時供給すると共に、不活性ガスを供給してスパッタリングにより前記基板上に薄膜を形成する薄膜形成工程と、を行う。そして、このクリーニング工程と薄膜形成工程とを繰り返すことにより、予め第1のゲート電極が形成された前記基板の少なくとも薄膜半導体装置形成領域に少なくとも第1のゲート絶縁膜を成膜し、この第1のゲート絶縁膜に連続して少なくとも半導体膜を成膜することにより半導体薄膜層を形成する。この半導体薄膜層に連続して少なくとも第2のゲート絶縁膜を成膜し、この第2のゲート絶縁膜に連続して少なくとも第2のゲート電極のための金属膜を成膜し、この第2のゲート絶縁膜および第2のゲート電極のための金属膜および半導体薄膜層に所定の処理を施し、デュアルゲート型TFTを製作する。このとき、上記ゲート絶縁膜は、酸化シリコン膜、窒化シリコン膜、窒酸化シリコン膜、窒化アルミニウム膜、酸化アルミニウム膜、酸化タンタル膜、またはそれらの複合膜から選ばれる。

【0100】本発明に係る半導体装置の製造方法では、薄膜形成工程の形成前、途中、後の少なくとも一つで、水素ガス、または酸素ガス、または窒素ガス、または水素ガスおよび窒素ガス、または酸素ガスおよび窒素ガスの供給を増減する。薄膜層は、一つのチャンバを備えたシングルチャンバからなる真空容器1内で形成する。

【0101】また、膜は、複数のチャンバを備えたマルチチャンバからなる真空容器1内の、ターゲット4に対応したチャンバ内で行う。このように構成することにより、異なる組成の複数の薄膜を形成する場合に、形成する膜ごとに導入するガスを変更しても、ガスを導入する室が異なり、導入するガスが互いに混合しないため、高品質の薄膜を形成することができる。マルチチャンバからなる真空容器1を用いた場合には、半導体膜として、錫とゲルマニウムと鉛とのうち少なくともいずれか一つ以上を含有する半導体膜を形成することができる。

【0102】前記半導体膜は、電界効果トランジスタのチャンネル領域、ソース領域及びドレイン領域に適用され、またはバイポーラトランジスタのエミッタ領域、ベース領域、コレクタ領域に適用し、さらに、ダイオード、抵抗、コンデンサ等に適用し、これら各領域に注入された不純物種及び/またはその濃度が制御される。ここで、電界効果トランジスタとしては、MOS型、接合型の両者を含む。

【0103】本発明に係る半導体装置の製造方法は、シリコン半導体装置、シリコン半導体集積回路装置、シリコンゲルマニウム半導体装置、シリコンゲルマニウ



ム半導体集積回路装置、化合物半導体装置、化合物半導体集積回路装置、炭化ケイ素半導体装置、炭化ケイ素半導体集積回路装置、ダイヤモンド半導体装置、ダイヤモンド半導体集積回路装置、液晶表示装置、エレクトロルミネセンス表示装置、フィールドエミッションディスプレイ (FED) 装置、プラズマディスプレイパネル (PDP) 装置、発光ポリマー表示装置、発光ダイオード表示装置、CCD/MOSイメージセンサ装置、光センサ装置、強誘電体または高誘電率メモリー装置、電子写真感光体装置又は太陽電池装置等の半導体装置の製造に用いられる。

#### 【0104】

【実施例】(実施例1) 以下、本発明の一実施例を図面に基づいて説明する。なお、以下に説明する部材、配置等は本発明を限定するものでなく、本発明の趣旨の範囲内で種々改変することができるものである。図1は、本発明の薄膜形成装置Sの一実施例を示す概略図である。図1に示す薄膜形成装置Sは、シングルチャンバによる触媒DCスパッタリング装置であり、表面に薄膜を作成する基板10が配置される、真空容器としてのチャンバ1と、チャンバ1内の所定位置に基板10を配置するための、基板載置台としてのサセプタ2と、基板10とターゲット4との間にスパッタリングのプラズマを発生させるためのDC電極9と、DC電極9の下面に固定された薄膜原料からなるターゲット4と、不活性ガスおよび水素ガスをチャンバ1内に導入するスパッタリング用ガス導入系と、所定位置に配置された基板10の表面に臨むチャンバ1内の位置に設けられた熱触媒体5と、熱触媒体5を所定温度に加熱する加熱手段5aと、を備えている。なお、スパッタリング用電源は、DC電源のみならずRF電源を用いてもよいことは言うまでもない。

【0105】本例のチャンバ1は、排気系1aを備えた気密な中空容器から構成されており、その形状は問わない。本例の排気系1aは、チャンバ1の排気用導管により図示しない真空ポンプ等に連結されている。この排気系1aによって、チャンバ1内を $10^{-6}$  Pa程度以上の圧力まで下げるように構成される。

【0106】本例のサセプタ2は、チャンバ1の下部位置に配設されており、上面2aが平面に形成され、この上面2aに基板10を載置するよう構成されている。なお、基板10をサセプタ2の上面2aに確実に保持するために、サセプタ2の上面2aに静電気を誘起して行う静電吸着方式を採用したり、L字状部材によって基板10の縁を機械的に保持する方式を採用した構成としても良い。

【0107】サセプタ2には、基板10を所定温度に加熱するためのヒータ2bが内蔵されている。本例のヒータ2bは、例えば、抵抗発熱方式のものが採用され、チャンバ1外に設けられた図示しないヒータ電源が接続されている。また、チャンバ1には不図示の、基板10と

サセプタ2の温度を測定する測定手段が設けられている。ヒータ電源には、基板10又はサセプタ2の温度を監視する、測定手段からの信号によって、ヒータ供給電力を制御する不図示のコントローラが設けられている。

【0108】なお、本例では、サセプタ2にヒータ2bを内蔵するように構成しているが、後述する熱触媒体5の加熱条件によっては、ヒータ2bを設けないように構成してもよい。ヒータ2bを設けない場合には、サセプタ2周辺の構造が簡易になり、安価な薄膜形成装置を得ることができる。

【0109】又、必要に応じて、逆に基板を冷却する機構を設け、基板温度を制御してもよい。なお、基板10を可動可能な基板載置台に載置してチャンバ1内で熱触媒体5との距離を調整可能な構成としても良い。このような構成とすれば、チャンバ1の広さ、或いはガスや熱触媒体5の種類、或いは熱触媒体5の形状や大きさに応じて、最も良好な触媒反応が得られる位置に基板10を位置させることが可能となる。

【0110】さらにまた、チャンバ1内にレールを敷設し、基板載置台にレール上を移動可能な手段を取り付け、レール上において基板載置台を移動可能とする構成にすると、チャンバ1内に配設された長尺の熱触媒体5に沿って基板載置台を移動させることが可能となり、基板10に均等に成膜を施すことが可能となり、生産性向上によるコストダウンも可能となる。

【0111】本例のDC電極9は、図1のチャンバ1の図面上部に配置され、チャンバ1外の接地されたDC電源9aに接続される。なお、DC電極9は、図示しない接地電位のカソード・シールドで覆われる。このカソード・シールドは、DC電極9のターゲット4を除く部分を覆うものであり、DC電極9から一定の距離を隔てて配設される。カソード・シールドは、陰極(DC電極9)のターゲット面以外で放電が発生することを防止する役割を果たす。

【0112】本例のターゲット4は、薄膜材料からなり、DC電極9に固定される。ターゲット4は、図示しない熱伝導率の大きい銅の裏板に取り付けられる。

【0113】次に、薄膜形成装置のガス導入系3について説明する。ガス導入系3は、アルゴンガス、水素ガス、酸素ガス、窒素ガス等のガスをチャンバ1内に導く配管と、配管に設けた不図示のバリアブル・リークバルブと、不図示の減圧弁と、各ガスを貯留する不図示のガスボンベとを備えている。バリアブル・リークバルブおよびMFC(マスフローコントローラー)により流量を調整しながら、各ガスをチャンバ1内に導入するように構成される。

【0114】なお、ガス導入系3は、真空容器内に位置するガス吹き出し部を備え、このガス吹き出し部を位置調整手段により熱触媒体5との距離を変更するように構成しても良い。このように構成すると、真空容器1の広

10

20

30

40

50



さ、或いはガスや熱触媒体 5 の種類、或いは熱触媒体 5 の形状や大きさに応じて、最も良好な触媒反応が得られる位置に、ガス吹き出し部を位置させることが可能となる。

【0115】本例では、ガス導入系 3 を通してアルゴンガス、水素ガス、酸素ガス、窒素ガス等のガスが導入されるように構成される。アルゴンガスは、プラズマ中でアルゴンイオンとなり、このアルゴンイオンが陰極降下内で加速されてターゲットを衝撃し、スパッタ作用を起こす。このスパッタ作用により、ターゲットから原子が弾き出され、この原子が基板 10 上に付着して薄膜が形成される。なお、アルゴンガスを真空容器 1 内に導入せずに、水素イオン、酸素イオン、窒素イオン等によりスパッタリングすることもできる。

【0116】本例の薄膜形成装置 S は、シングルチャンバによる触媒 DC スパッタリング装置であり、真空容器 1 内には、熱触媒体 5 が配設されている。この熱触媒体 5 は、基板 10 表面の温度を上昇させて Thornton による薄膜の微細構造モデル領域 2, 3 における構造の薄膜の生成を可能とするために使用されるものである。また、真空容器内 1 に導入した水素ガス、酸素ガス、窒素ガスを活性化して基板 10 やスパッタリングターゲット 4 の吸着ガスをクリーニングし、基板上に成膜中の薄膜の酸化を防止するという役割をも果たす。また、スパッタリングターゲット 4 表面温度を上昇させてスパッタリング作用を向上させ、成膜速度の向上、スパッタリングパワーの削減等をも図るものである。

【0117】本例の熱触媒体 5 は、例えば、図 1 で示すように、直径 0.5 mm 程度のワイヤーをコイル状にして構成されている。本例のワイヤーの素材としては、高融点金属（タングステン、トリア含有タングステン、白金、パラジウム、タンタル、モリブデン、シリコンよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の材料を含む）をセラミックス（アルミナ等）コーティングしたもの、または炭化ケイ素コーティングしたもの、または、表面を酸化又は窒化させたシリコン等が用いられる。

【0118】本例の熱触媒体 5 は、表面がセラミックス、炭化ケイ素、酸化シリコン、窒化シリコン等に被覆されているため、スパッタリング中に、ターゲット 4 から飛来した薄膜材料と反応しないという性質を有するものである。

【0119】したがって、チャンバ 1 内に酸素ガスを入れた場合にも、熱触媒体 5 は酸化劣化しないため、チャンバ 1 内で活性化酸素イオン  $O^+$  が発生し、基板 10 上への酸化物 ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $ITO$ ,  $SBT$ ,  $BST$  等) の触媒スパッタリングが可能となる。一方、チャンバ 1 内に水素ガスを導入した場合も、活性化水素イオン  $H^+$  の効果も発揮される。さらに、ターゲット 4 から飛来した薄膜材料と反応しないため、熱触媒体 5 は、機械的強度が高いという性質を有す

る。また、ターゲット 4 から飛来した薄膜材料と反応しないため、ターゲット 4 が金属、シリコン、窒化物等である場合に、基板上に熱触媒体 5 の材料が混入しないという特長がある。

【0120】表面を酸化又は窒化させたシリコンは、シリコンに、N 型又は P 型キャリア不純物を混入したものとしてもよい。このように構成することにより、熱触媒体の比抵抗を制御して、その温度制御を容易にすることができる。

【0121】また、本例の熱触媒体 5 は、金属（タングステン、トリア含有タングステン、白金、パラジウム、チタン、タンタル、モリブデン、シリコン、N 型または P 型キャリア不純物含有シリコン、銅、アルミニウム等）、またはセラミックスまたは炭化ケイ素の芯に、金属（タングステン、トリア含有タングステン、白金、パラジウム、チタン、タンタル、モリブデン、シリコン、N 型または P 型キャリア不純物含有シリコン、銅、アルミニウム等）をコーティングしたものとして構成しても良い。ただし、この場合は、熱触媒体 5 の表面に金属が裸出しており、熱触媒体は酸化劣化する性質を有するので、熱触媒体 5 をこのように構成するときには、真空容器 1 内に、酸素ガスを導入することはできない。

【0122】上記熱触媒体に、直流、または低周波交流（1 MHz 以下）、または高周波交流（1 MHz より大きく 100 MHz 以下）、または直流に低周波交流（1 MHz 以下）又は高周波交流（1 MHz より大きく 100 MHz 以下）を重畳させた電源（プラズマ放電開始電圧以下）を供給して、バイアス触媒スパッタリングとすることも可能である。このような加熱手段により、熱触媒体 5 は、スパッタリング材料の少なくとも軟化点以上、好ましくは融点以上で触媒体の融点以下の温度に加熱されるようになっている。

【0123】そして、前記熱触媒体ホルダー 5 b は、チャンバ 1 内で移動可能とされ、最も効果的な触媒反応を得られるように、熱触媒体 5 と基板 10 との距離を調整可能に構成されている。触媒体ホルダー 5 b の調整は、図示しない駆動機構によって行っている。駆動機構としては、モータを駆動源として、モータの出力軸にピニオンギヤを取り付け、触媒体ホルダー 5 b にラックギヤを配設し、これらのギヤを歯合させて、モータ（サーボモータやステッピングモータ）の出力によって調整可能としたり、熱触媒体ホルダー 5 b に連結した油圧式装置（気圧装置でも可）で距離調整したり、各種の構成を用いることが可能である。なお、熱触媒体 5 は、基板 10 から遠ざかるにしたがって、触媒反応の効果が薄れるので、基板 10 の近傍に、例えば 5 cm 離れた位置に配置されることが好ましい。

【0124】また、図 2 に示す熱触媒体 5 には、相対する辺（図中では左右に位置する辺）のほぼ中間部から、電源 5 a へ接続される接続線 5 b が延出している。この

接続線 5b を介して、電源 5a から電流が供給され、熱触媒体 5 を所定温度に加熱されるように構成されている。熱触媒体 5 の形状としては、上記のようにコイル状や網目状に形成する他、例えば、図 3 乃至図 7 に示すような形状に形成しても良い。

【0125】図 3 に示す熱触媒体 5 は、長めのワイヤーから形成されている。即ち、ワイヤーを矩形ジグザクにして、複数の平行列を形成したものである。このように複数列に形成された熱触媒体 5 は、単体で用いてもよいが、図 3 の破線で示すように、平行列が直交するように、二枚重ねて配置しても良い。或いは、角度を変えて重ねても良く、さらに、二枚重ねに限らず、複数枚重ねて配設しても良い。

【0126】なお、複数の熱触媒体 5 を配設するとき、熱触媒体 5 を同一素材から、それぞれ形成することが可能である。例えば、図 7 において、上部側に位置する熱触媒体 5 と、下部側に位置する熱触媒体 5 との両方を、セラミックコーティングしたタングステンまたはタングステンとする。

【0127】或いは、複数の熱触媒体 5 を配設するとき、熱触媒体 5 を異なる素材から、それぞれ形成することが可能である。例えば、図 7 において、上部側に位置する熱触媒体 5 をセラミックコーティングしたタングステンとし、下部側に位置する熱触媒体 5 をセラミックコーティングしたパラジウムとして構成する。または、上部側をタングステンとし、下部側をパラジウムとして構成する。

【0128】さらに、複数の熱触媒体 5 を配設するとき、図 7 に示すように、同一形状の熱触媒体 5 を配設する他、異なる形状の熱触媒体 5 を配設する構成としても良い。すなわち、例えば、図 2 に示される熱触媒体 5 と、図 3 に示される熱触媒体 5 とを組み合わせる配設する。

【0129】さらにまた、図 7 に示すように、複数の熱触媒体 5 を配設するとき、各熱触媒体を、同一電流を供給する電源或いは異なる電流を供給する電源に接続させた構成とすることも可能である。これにより、例えば、複数の熱触媒体がそれぞれ異なる素材から形成されているときでも、電源の電圧・電流調整を行うことにより抵抗発熱体である熱触媒体の温度調整が可能となり良好な触媒反応を得ることができる。さらに、同一素材の熱触媒体を使用している場合でも、真空容器内の熱触媒体の位置や、熱触媒体自体の大きさに応じて、熱触媒体の加熱温度を調整することが可能となる。

【0130】本例における電源は、直流電流或いは交流電源、又は直流に交流を重ねさせた電源であり、状況に応じて選択されるものである。電源の電圧・電流の調整を行うことにより、抵抗発熱体である熱触媒体の温度調整をすることが可能となる。

【0131】このように、真空容器 1 内に複数の熱触媒

体 5 を配設し、熱触媒体の素材、形状、または接続される電源を自由に選択し、組み合わせることにより、最も良好な触媒反応を得ることが可能となる。

【0132】このように熱触媒体 5 は、可動可能とし、材質の異なるものを複数併用し、電源を同一あるいは異ならせて各熱触媒体の温度を異ならせる等各種の構成を採用することが可能である。また、その他シート状、ワイヤー状等接触面積が大きい形状の単層又は複層のいずれの形状としてもよい。

【0133】本例では、図 1 に示すように、シャッター 7 が、熱触媒体 5 とターゲット 4 との間に、熱触媒体 5 およびターゲット 4 とほぼ平行になるように設けられる。本例のシャッター 7 は、板状体からなり、その平面は、ターゲット 4 および熱触媒体 5 の間を遮断するために十分な面積を有する。本例のシャッター 7 は、耐熱性ガラス、石英ガラス、結晶化ガラス等、耐熱性があり、熱伝導率の低い材料からなる。本例のシャッター 7 は、図 1 に示す熱触媒体 5 とターゲット 4 との間の位置と、熱触媒体 5 とターゲット 4 の間を遮断しない位置とに、移動可能に構成される。

【0134】以下、本明細書中において、シャッター 7 が図 1 に示す熱触媒体 5 とターゲット 4 との間の位置にある状態を「閉状態」、シャッター 7 が熱触媒体 5 とターゲット 4 の間を遮断しない位置にある状態を「開状態」と称する。

【0135】本例のシャッター 7 は、スパッタリングが安定するまで熱触媒体 5 とターゲット 4 との間を遮断するように配置され、スパッタリングが安定してから熱触媒体 5 とターゲット 4 との間から取り除かれる。シャッター 7 をこのように構成することにより、スパッタリングが安定してから基板 10 上に薄膜を形成することができるので、高品質の薄膜を形成することが可能となる。

【0136】本例のシャッター 7 は、そのターゲット側の面が、反射率の小さい膜として形成され、熱触媒体 5 側は鏡面として形成される。すなわち、本例のシャッター 7 は、熱触媒体 5 側が鏡面として構成される。このように構成することにより、スパッタリング開始前の熱触媒体 5 の温度昇温時において、熱触媒体 5 の副射熱を効率良く基板 10 に伝えることができるため、基板 10 表面の昇温が容易となり、電力の節約、生産性の向上、成膜の品質向上等を図ることができる。

【0137】本例の薄膜形成装置 S によって薄膜形成を行うスパッタリングは、本明細書において、触媒スパッタリング法と呼ぶ。すなわち、本例の薄膜形成装置 S は、ガス導入系を通して導入するアルゴンガスに、水素ガス、酸素ガス、窒素ガス等を混合して導入できるように構成している。この水素ガス、酸素ガスは、熱触媒体 5 との熱分解反応および触媒反応により活性化され、この活性化水素イオン  $H^*$  または活性化酸素イオン  $O^*$  によって基板表面の汚れを除去するクリーニングが行え

る。また、活性化水素イオン $H^*$ により、熱触媒体5の酸化を防ぎ、熱触媒体5の劣化断線を防止することができる。また、基板ホルダー2やチャンバー1内壁の酸化劣化を低減でき、また、そこから発塵するダストの量を低減でき、高品質の成膜が可能となる。

【0138】本発明の特徴の一つは、上記のような触媒スパッタリング用の熱触媒体5を利用して成膜を行う他、アルゴンガスに水素ガス等を導入して、活性化水素イオン $H^*$ 等により、成膜の界面欠陥低減のための表面処理を行う点にも存する。この点を、以下に詳説する。10  
上述した触媒スパッタリング法において、水素ガスを導入すると、活性化水素イオン $H^*$ により基板の表面を改質したりクリーニングしたりする表面処理を行うことができる。このように、基板表面を処理した後に成膜を行うと、界面欠陥の極めて少ない良質な成膜を行うことが可能となる。

【0139】本例では、基板10の表面に改質及びクリーニングを施すために、アルゴンガスと共に水素ガス等を導入する。水素ガスは熱触媒体5との熱分解反応および触媒反応により活性化され、この活性化水素イオン $H^*$ 20  
によって基板表面の自然酸化膜や水分、汚れを除去するクリーニングが行える。また、活性化水素イオン $H^*$ により、熱触媒体5の酸化を防ぎ、熱触媒体5の劣化断線を防止することができる。

【0140】また、成膜する膜の種類によっては、アルゴンガスと共に酸素ガスを導入して、活性化酸素イオン $O^*$ で基板10表面のクリーニング等を行うことができる。ただし、酸素ガスと水素ガスとは、真空容器1内に同時に導入しないようにする。

【0141】そして、最も大きな特徴点は、上記水素ガス等及びアルゴンガスの導入時間及びタイミングにより、30  
所望の品質及び速度で成膜を行うことができる点にある。以下、図10乃至図19を参照して、図1の装置における水素ガス等及びアルゴンガスの導入方法について説明する。

【0142】図10乃至図19に示すガス導入形態は、前提として、アルゴン(Ar)ガスの他に、水素( $H_2$ )ガス、窒素( $N_2$ )ガス、酸素( $O_2$ )ガスの少なくともいずれか1種のガスをチャンバ1内に導入するものである。なお、図10乃至図19において、アルゴンガスをAr、水素ガスを $H_2$ 、窒素ガスを $N_2$ 、酸素ガスを $O_2$ と表す。また、ポリシリコン膜をPolysilicon、窒化シリコン膜をSiN、酸化シリコン膜をSiO<sub>2</sub>と表す。活性化水素イオン $H^*$ 、活性化酸素イオン $O^*$ によるクリーニングを、それぞれ単に $H^*$ クリーニング、 $O^*$ クリーニングと表す。まず、図10乃至図15に示すシングルチャンバを用いたスパッタリングにおけるガス導入形態について説明する。

【0143】図10のガス導入形態は、ポリシリコン、アモルファスシリコン、単結晶シリコン、ガリウムヒ

素、炭化ケイ素等の半導体膜の成膜を行う場合に用いることができるものであり、図10はそのうちのポリシリコン膜を形成する場合のガス導入形態を示すものである。この図10では、成膜を行う前後に、基板10の表面を活性化水素イオン $H^*$ でクリーニングする場合が示されており、この場合の水素ガス及びアルゴンガスの導入形態が示されている。

【0144】図10のポリシリコン膜を形成する場合には、ターゲット4として、シリコンからなるターゲットを、熱触媒体5として、表面を酸化させたシリコンを用いる。なお、熱触媒体5としては、その他、高融点金属をセラミックスコーティングまたは炭化ケイ素コーティングしたもの、または、表面を窒化させたシリコン等を用いてもよい。

【0145】また、金属(タングステン、モリブデン、シリコン、N型またはP型キャリア不純物含有シリコン)からなる熱触媒体、またはセラミックスまたは炭化ケイ素を芯として金属(タングステン、モリブデン、シリコン、N型またはP型キャリア不純物含有シリコン)をコーティングした熱触媒体(「金属が表面に裸出した熱触媒体」)を用いてもよい。ここで、熱触媒体5として、金属が表面に裸出した熱触媒体を用いる場合には、この金属は、シリコンまたはタングステンまたはモリブデンからなるものに限定される。

【0146】その理由は、以下の通りである。すなわち、金属が表面に裸出した熱触媒体を用いた場合、スパッタリング時に、この熱触媒体5表面の金属が蒸発して基板10上に堆積される可能性がある。したがって、熱触媒体5の表面は、ターゲット材料と共に基板10上に堆積されても特性上問題のない材料である必要があるが、基板10上にポリシリコン膜を堆積する本例の場合、ターゲット材と同じ金属であるシリコンおよび、シリコンに混入しても特性上問題のないタングステンまたはモリブデンは、ターゲット材と共に基板10上に堆積されても特性上問題がないからである。

【0147】まず、不図示のゲートバルブを通してチャンバ1内に基板10を搬入し、サセプタ2に載置する。このとき、シャッター7を、「閉状態」とする。次いで、排気系1aを動作させて粗引きを行った後本引きを行い、チャンバ1内を所定圧力、本例では $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Paまで排気する。サセプタ2に内蔵されたヒータ2aを動作させて基板10を所定温度、本例では200～550℃まで加熱する。このように、基板10を加熱することにより吸着ガス( $O_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 等)の排出を促進することができる。

【0148】なお、熱触媒体5として、セラミックス、炭化ケイ素、酸化シリコン、窒化シリコンで表面が被覆され耐熱性、耐酸化性を有する熱触媒体を用いる場合には、所定真空度に達する前に熱触媒体5の加熱を行っても良い。

【0149】熱触媒体5として、金属が表面に裸出した熱触媒体を用いる場合には、熱触媒体5の加熱は、チャンバ1内が所定真空度に達してから行う必要がある。低い真空度中に含まれる微量酸素により、熱触媒体5の表面が酸化劣化するからである。

【0150】そして、ガス導入系3を動作させて、まず水素ガスをチャンバ1内に導入する。その後、触媒体5を所定温度、本例では1600～1800℃に加熱する。導入された水素ガスの一部は、熱触媒体5による熱分解反応および触媒反応により活性化水素イオン $H^*$ となり、基板10表面に到達する。この活性化水素イオン $H^*$ は、基板10の表面に吸着されているガス、水分等を除去するので、基板10の表面クリーニングが行われる。また、同時にスパッタリングターゲット表面にも活性化水素イオン $H^*$ が到達し、同様の表面クリーニングが行われる。これにより、安定したスパッタリングが開始され、常に安定したスパッタリングが行われる。

【0151】上記のように、チャンバ1内に水素ガスが供給されている状態で、ガス導入系3を動作させ、アルゴンガスをチャンバ1内に導入する。このときのアルゴンガスと水素ガスの混合ガス圧力を、本例では、1Paとし、アルゴンガスに対する水素ガスの比率を5～10モル比%程度とする。その後、DC電源9aをオンにすると、導入されたアルゴンガスおよび水素ガスは、DCプラズマによりイオン化される。アルゴンイオンおよび水素イオンは、ターゲット4に衝突し、ターゲット4から薄膜原料であるシリコン分子および原子がスパッタされる。このとき、シャッター7が「閉状態」にあるため、シリコン分子および原子は、シャッター7に遮られ、熱触媒体5および基板10には到達しない。

【0152】チャンバ1内におけるアルゴンガスと水素ガスの混合ガスの圧力が安定し、スパッタリングが安定した段階で、シャッター7を「開状態」とする。スパッタされたシリコン原子は、熱触媒体5の近傍を通過しながら基板10に到達し、ポリシリコン薄膜が基板表面に作成される。

【0153】成膜が終了したら、シャッター7を「閉状態」とし、DC電源9aをオフにして、DCプラズマを停止させる。アルゴンガスの導入を停止して、チャンバ1内からアルゴンガスを排出する。その後も、水素ガス導入および熱触媒体5、基板10の加熱は継続し、しばらくの間基板10表面のクリーニングを行う。なお、熱触媒体5として、金属が表面に裸出した熱触媒体を用いる場合には、熱触媒体5が所定温度に低下するまで水素ガスを流すことにより、熱触媒体5の表面の酸化劣化が防止される。その後、熱触媒体5及び基板10の加熱を停止し、熱触媒体5の温度が、問題のない温度まで低下した後に、水素ガスの導入を停止する。

【0154】水素ガスは、可燃性気体であるため、充分に排気を行い、その後、窒素ガスでリークする。この

際、窒素ガスを用いることにより、触媒体5及び基板10、チャンバ1内治具等が酸化劣化することを防止することができる。その後、チャンバ1の真空を破り、基板10を取り出す。

【0155】本例では、図10の実線で示すように、ポリシリコン膜の成膜前、成膜中、成膜後において、水素ガスを一定量導入するように構成したが、図10の点線で示すように、ポリシリコン膜の成膜前、成膜後に水素ガスの導入量を多くしても良い。このように構成すると、活性化水素イオン $H^*$ による成膜前後の基板表面のクリーニング効果を大きく、また成膜ストレスを低減することができる。

【0156】また、図11で示すように、ポリシリコン膜の成膜中に、水素ガスの導入量を例えば $5 \times 10^{-2}$  Pa程度まで低減させても良い。このように構成することにより、成膜中における、チャンバ1内のアルゴンイオンの濃度が高くなるため、基板10への薄膜形成を高速で行うことができ、作業性を向上させることが可能となる。

【0157】次に、図12、図13に示すガス導入形態について説明する。図12、図13のガス導入形態は、窒化シリコン、窒化チタン、窒化モリブデン、窒化タンタル等の窒化膜の成膜を行う場合に用いることができるものであり、図12、図13は、そのうちの窒化シリコン膜を形成する場合のガス導入形態を示すものである。この図12では、成膜を行う前後に、基板10の表面を活性化水素イオン $H^*$ でクリーニングする場合が示されており、この場合の水素ガス、窒素ガス及びアルゴンガスの導入形態が示されている。

【0158】図12の窒化シリコン膜を形成する場合には、ターゲット4として、窒化シリコンからなるターゲットを用いる。なお、シリコンからなるターゲットを用いてもよい。熱触媒体5には、表面を窒化させたシリコンを用いる。なお、触媒体5としては、その他、高融点金属をセラミックスコーティングまたは炭化ケイ素コーティングしたもの、または、表面を酸化させたシリコン等を用いてもよい。

【0159】また、金属（タングステン、シリコン、モリブデン、チタン、タンタル、N型またはP型キャリア不純物含有シリコン）からなる熱触媒体、またはセラミックスまたは炭化ケイ素を芯として金属（タングステン、シリコン、モリブデン、チタン、タンタル、N型またはP型キャリア不純物含有シリコン）をコーティングした熱触媒体等、金属が表面に裸出した熱触媒体を用いてもよい。ただし、熱触媒体5として、金属が表面に裸出した熱触媒体を用いる場合には、この金属は、シリコンまたはタングステン、モリブデン、チタン、タンタルからなるものに限定される。

【0160】その理由は、以下の通りである。すなわち、金属が表面に裸出した熱触媒体を用いた場合、スパ

ツパリング時に、この熱触媒体5表面の金属が蒸発して基板10上に堆積される可能性がある。したがって、熱触媒体5の表面は、ターゲット材料と共に基板10上に堆積されても特性上問題のない材料である必要があるが、基板10上に窒化シリコン膜を堆積する本例の場合、ターゲット材と同じ金属であるシリコンは、ターゲット材と共に基板10上に堆積されても特性上問題がないからである。また、成膜する膜の用途によっては、タングステン、モリブデン、チタン、タンタルがシリコンに混入しても、膜の特性に悪影響を及ぼさない場合があり、このような場合には、金属が表面に裸出した熱触媒体5の表面の金属として、タングステン、モリブデン、チタン、タンタルを用いることができる場合がある。

【0161】まず、不図示のゲートバルブを通してチャンバ1内に基板10を搬入し、サセプタ2に載置する。このとき、シャッター7を、「閉状態」とする。次いで、排気系1aを動作させて粗引きを行った後本引きを行い、チャンバ1内を所定圧力、本例では $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Paまで排気する。サセプタ2に内蔵されたヒータ2aを動作させて基板10を所定温度、本例では200～550℃まで加熱する。

【0162】そして、ガス導入系3を動作させて、まず水素ガスをチャンバ1内に導入する。その後、触媒体5を所定温度、本例では1600～1800℃に加熱する。導入された水素ガスの一部は、熱触媒体5による熱分解反応および触媒反応により活性化水素イオン $H^*$ となり、基板10表面に到達し、基板10の表面クリーニングが行われる。

【0163】上記のように、チャンバ1内に水素ガスが供給されている状態で、ガス導入系3を動作させ、アルゴンガスおよび窒素ガスをチャンバ1内に導入する。このときのアルゴンガス、水素ガス、窒素ガスの混合ガス圧力を、本例では、1 Paとし、アルゴンガスに対する水素ガスの比率を5～10モル比%程度、アルゴンガスに対する窒素ガスの比率を10～20モル比%程度とする。

【0164】ここで、チャンバ1内に窒素ガスを導入するのは、以下の理由による。すなわち、窒化膜を成膜させる場合に、窒素ガスを導入しなければ、窒素イオン欠乏により変質して、形成された薄膜は、本来の窒化シリコンの特性が出にくくなるからである。そこで、本例では、窒素ガスをチャンバ1内に導入して、熱触媒体5により活性化窒素イオン $N^*$ を発生させ、その窒化作用により、目的とする窒化シリコン膜を形成する。

【0165】その後、DC電源9aをオンにする。導入されたアルゴンガスおよび窒素ガスおよび酸素ガスは、DCプラズマによりイオン化される。アルゴンイオン、窒素イオン、水素イオンは、ターゲット4に衝突し、ターゲット4から薄膜原料である窒化シリコン分子、シリコン分子、シリコン原子がスパッタされる。このとき、

シャッター7が「閉状態」にあるため、窒化シリコン分子等は、シャッター7に遮られ、熱触媒体5および基板10には到達しない。

【0166】チャンバ1内におけるアルゴンガスおよび窒素ガスと水素ガスの圧力が安定し、スパッタリングが安定した段階で、シャッター7を「開状態」とする。スパッタされた窒化シリコン分子、シリコン分子、シリコン原子は、熱触媒体5の近傍を通過しながら基板10に到達し、窒化シリコン薄膜が基板10表面に作成される。DCプラズマと熱触媒体5により発生した活性化水素イオン $H^*$ は、スパッタリング前後およびスパッタリング中において、基板10表面およびターゲット4表面に吸着しているガス及び水分等をクリーニングする。

【0167】ターゲット4から飛来する窒化シリコン分子、シリコン分子、シリコン原子は、熱触媒体5により高い熱エネルギー及び運動エネルギーが付与されると共に、活性化窒素イオン $N^*$ による窒化作用を受ける。このようにして、絶縁性が高く、高性能・高品質の窒化シリコン膜が堆積される。

【0168】成膜が終了したら、シャッター7を「閉状態」とし、DC電源9aをオフにして、DCプラズマを停止させる。アルゴンガスおよび窒素ガスの導入を停止して、チャンバ1内からアルゴンガスおよび窒素ガスを排出する。その後も、水素ガス導入および熱触媒体5の加熱は継続し、しばらくの間基板10表面のクリーニングを行う。なお、熱触媒体5として、金属が表面に裸出した熱触媒体を用いる場合には、熱触媒体5が所定温度に低下するまで水素ガスを流すことにより、熱触媒体5の表面の酸化劣化が防止される。その後、熱触媒体5及び基板10の加熱を停止し、熱触媒体5の温度が、問題のない温度まで低下した後に、水素ガスの導入を停止する。

【0169】なお、本例では、スパッタリング終了後に、水素ガス導入を継続して基板10の表面のクリーニングを行うように構成しているが、水素ガスおよび窒素ガスを供給して、活性化水素イオン $H^*$ によるクリーニングと活性化窒素イオン $N^*$ による窒化作用促進とを並行して行なってもよい。

【0170】水素ガスは、可燃性気体であるため、十分に排気を行い、その後、窒素ガスでリークする。この際、窒素ガスを用いることにより、触媒体5及び基板10、チャンバ1内治具等が酸化劣化することを防止することができる。その後、チャンバ1の真空を破り、基板10を取り出す。

【0171】本例では、図12の実線で示すように、窒化シリコン膜の成膜前、成膜中、成膜後において、水素ガスを一定量導入するように構成したが、図12の点線で示すように、窒化シリコン膜の成膜前、成膜後に水素ガスの導入量を多くしても良い。このように構成すると、活性化水素イオン $H^*$ による成膜前後の基板10表

面のクリーニング効果を大きくすると共に、成膜ストレスを低減することができる。

【0172】また、図13で示すように、窒化シリコン膜の成膜中に、水素ガス、窒素ガスの導入量を、例えば水素ガスは $5 \times 10^{-2}$  Pa程度、窒素ガスは $10^{-1}$  Pa程度まで半減させても良い。このように構成することにより、成膜中における、チャンバ1内のアルゴンイオンの濃度が高くなるため、基板10への薄膜形成を高速で行うことができ、作業性を向上させることが可能となる。

【0173】次に、図14、図15に示すシングルチャンバを用いたスパッタリングにおけるガス導入形態について説明する。図14のガス導入形態は、酸化シリコン、BST、SBT等の酸化膜の成膜を行う場合に用いることができるものであり、図14は、そのうちの酸化シリコン膜を形成する場合のガス導入形態を示すものである。この図14には、成膜を行う前後に、基板10の表面を活性化酸素イオン $O^*$ でクリーニングする場合が示されており、この場合の酸素ガス及びアルゴンガスの導入形態が示されている。

【0174】図14の酸化シリコン膜を形成する場合には、ターゲット4として、酸化シリコンからなるターゲットを、熱触媒体5として、表面を酸化させたシリコンを用いる。なお、熱触媒体5としては、その他、高融点金属をセラミックスコーティングまたは炭化ケイ素コーティングしたもの、または、表面を窒化させたシリコン等を用いることができる。

【0175】ただし、チャンバ1内に酸素ガスを導入して酸化シリコンを成膜する場合には、金属が表面に露出した熱触媒体は適さず、使用することができない。チャンバ1内に酸素ガスを導入すると、熱触媒体5表面が酸化劣化して熱触媒体5が断線するからである。

【0176】また、チャンバ1内治具類及びチャンバ1は、ステンレス、アルミニウム、またはアルミニウムコートステンレス等から形成する。これらの材料を用いると、活性化酸素イオン $O^*$ をチャンバ1内に導入しても、チャンバ1内治具類及びチャンバ1が酸化劣化しないからである。アルミニウムを用いた場合には、表面が酸化されてアルミナが形成され、治具類およびチャンバ1壁面内部は劣化しない。

【0177】まず、不図示のゲートバルブを通してチャンバ1内に基板10を搬入し、サセプタ2に載置する。このとき、シャッター7を、「閉状態」とする。次いで、排気系1aを動作させて粗引きを行った後本引きを行い、チャンバ1内を所定圧力、本例では $10^{-4}$ ～ $10^{-5}$  Paまで排気する。サセプタ2に内蔵されたヒータ2aを動作させて基板10を所定温度、本例では200～550℃まで加熱する。このように、基板10を加熱することにより吸着ガス( $O_2$ 、 $H_2O$ 等)の排出を促進することができる。

【0178】そして、ガス導入系3を動作させて、まず酸素ガスをチャンバ1内に導入する。その後、熱触媒体5を所定温度、本例では1600～1800℃に加熱する。このように、熱触媒体5を加熱することにより、基板や内部治具類の吸着しているガス、水分が排出され、その後のクリーニング時間が短縮される。

【0179】導入された酸素ガスの一部は、熱触媒体5による熱分解反応および触媒反応により活性化酸素イオン $O^*$ となり、基板10表面に到達する。この活性化酸素イオン $O^*$ により、基板10およびターゲット4の表面に吸着されているガス、水分、有機物汚れ等が除去され、基板10およびターゲット4表面のクリーニングが行われる。このターゲット4表面のクリーニングにより、安定したスパッタリングが開始され、常に安定したスパッタリングが行われる。

【0180】上記のように、チャンバ1内に酸素ガスが供給されている状態で、ガス導入系3を動作させ、アルゴンガスをチャンバ1内に導入する。このときのアルゴンガスと酸素ガスの混合ガス圧力を、本例では、1 Paとし、アルゴンガスに対する酸素ガスの比率を5～10モル比%程度とする。その後、DC電源9aをオンにすると、導入されたアルゴンガスおよび酸素ガスは、DCプラズマによりイオン化される。アルゴンイオンおよび酸素イオンは、ターゲット4に衝突し、ターゲット4から薄膜原料である酸化シリコン分子、シリコン分子、シリコン原子等がスパッタされる。このとき、シャッター7が「閉状態」にあるため、上記シリコン分子、原子等は、シャッター7に遮られ、熱触媒体5および基板10には到達しない。

【0181】チャンバ1内におけるアルゴンガスおよび酸素ガスの圧力が安定し、スパッタリングが安定した段階で、シャッター7を「開状態」とする。スパッタされた酸化シリコン分子、シリコン分子、シリコン原子等は、熱触媒体5の近傍を通過しながら基板10に到達し、酸化シリコン薄膜が基板表面に作成される。

【0182】DCプラズマと熱触媒体5により発生した活性化酸素イオン $O^*$ が、基板10表面に吸着しているガス及び水分等をクリーニングする。ターゲット4から飛来する酸化シリコン分子シリコン分子、シリコン原子等は、熱触媒体5により高い熱エネルギー及び運動エネルギーが付与されると共に、活性化酸素イオン $O^*$ による酸化作用を受ける。このようにして、絶縁性が高く、高性能・高品質の酸化シリコン膜が堆積される。

【0183】成膜が終了したら、シャッター7を「閉状態」とし、DC電源9aをオフにして、DCプラズマを停止させる。アルゴンガスの導入を停止して、チャンバ1内からアルゴンガスを排出する。その後も、酸素ガス導入および熱触媒体5の加熱は継続し、しばらくの間基板10表面のクリーニングおよび薄膜の酸化促進を行う。

【0184】薄膜表面のクリーニングおよび薄膜の酸化を充分行った後、熱触媒体5及び基板10の加熱を停止し、酸素ガスの導入を停止する。その後、充分に排気を行った後、窒素ガスでリークする。その後、チャンバ1の真空を破り、基板10を取り出す。

【0185】本例では、図14の実線で示すように、酸化シリコン膜の成膜前、成膜中、成膜後において、酸素ガスを一定量導入するように構成したが、図14の点線で示すように、酸化シリコン膜の成膜前、成膜後に酸素ガスの導入量を多くしても良い。このように構成すると、活性化酸素イオン $O^*$ による基板表面のクリーニング効果を大きくすることができると共に、堆積した酸化シリコン膜の酸化作用を促進するので、高性能、高品質の酸化シリコン膜を得ることができる。

【0186】また、図15で示すように、酸化シリコン膜の成膜中に、酸素ガスの導入量を例えば $5 \times 10^{-2}$  Pa程度まで半減させても良い。このように構成することにより、成膜中における、チャンバ1内のアルゴンイオンの濃度が高くなるため、基板10への薄膜形成を高速で行うことができ、作業性を向上させることが可能となる。

【0187】なお、酸化膜として、 $SiOF$ （フッ酸化シリコン）膜、すなわち $Si-F$ 結合を含む $SiO_2$ （酸化シリコン）膜を形成してもよい。このとき、ターゲット4としては $SiOF$ （フッ酸化シリコン）を用い、上記酸化シリコン膜を形成する場合と同様の手順、条件で膜を形成する。このように、酸化シリコンに $Si-F$ 結合を導入することにより、膜の比誘電率を低下させることができる。数at om%のF（フッ素）を含むことにより、膜の比誘電率は酸化シリコンの約4.0より3.5程度に低減され、配線間容量が低減し、デバイス特性が向上する。

【0188】また、図10乃至図15のガス導入形態によってスパッタリングを行うことにより、薄膜をエピタキシャル成長させることもできる。例えば、基板10上に、予め形成された段差をシードとして、図10のガス導入形態でスパッタリングを行うことにより、単結晶シリコン膜をグラフォエピタキシャル成長させることもできる。単結晶シリコン膜をグラフォエピタキシャル成長させる場合には、ターゲット4としてシリコンを用い

【0189】また、基板10上に結晶性サファイア膜を形成した後、図10のガス導入形態でスパッタリングを行うことにより、単結晶シリコン膜をヘテロエピタキシャル成長させることもできる。単結晶シリコン膜をヘテロエピタキシャル成長させる場合には、ターゲット4としてシリコンを用いる。結晶性サファイア膜は、ターゲット4として単結晶サファイアを用い、図14のガス導入形態でスパッタリングすることにより成膜する。なお、この単結晶サファイア膜は、公知の触媒CVD法に

よって成膜しても良い。

【0190】次に、シングルチャンバを用い、異なる組成の薄膜を連続して成膜する場合の図16に示すガス導入形態について説明する。図16のガス導入形態は、異なる組成の薄膜を連続して成膜する場合の例として、窒化シリコン膜、酸化シリコン膜、ポリシリコン膜、酸化シリコン膜をこの順に連続して成膜する場合のガス導入形態を示すものである。この図16には、各薄膜の成膜を行う前後に、基板10の表面を活性化水素イオン $H^*$ または活性化酸素イオン $O^*$ でクリーニングする場合が示されている。

【0191】図16の薄膜層を形成する場合には、ターゲット4として、シリコンからなるターゲットを、熱触媒体5として、表面をアルミナコーティングしたタングステンを用いる。ただし、酸化シリコンを成膜する場合には、酸素をチャンバ1内に導入するので、金属が表面に露出した熱触媒体は適さず、使用することができない。

【0192】また、チャンバ1内治具類及びチャンバ1は、ステンレス、アルミニウム、またはアルミニウムコートステンレス等から形成する。これらの材料を用いると、活性化酸素イオン $O^*$ をチャンバ1内に導入しても、チャンバ1内治具類及びチャンバ1が酸化劣化しないからである。アルミニウムを用いた場合には、表面が酸化されてアルミナが形成され、治具類およびチャンバ1壁面内部は劣化しない。

【0193】次に、図16に示すガス導入の手順について説明する。まず、不図示のゲートバルブを通してチャンバ1内に基板10を搬入し、サセプタ2に載置する。この後、チャンバ1内を排気し、図12に示す前記説明と同様の手順で、基板10上に窒化シリコン薄膜を形成する。基板10上に所定膜厚の窒化シリコン薄膜が形成された後、充分にチャンバ1内を排気し、チャンバ1内の圧力を $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Pa程度とする。

【0194】その後、図14に示す前記説明と同様の手順で、基板10上に酸化シリコン薄膜を形成する。基板10上に所定膜厚の酸化シリコン薄膜が形成された後、充分にチャンバ1内を排気し、チャンバ1内の圧力を $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Pa程度とする。

【0195】その後、図10に示す前記説明と同様の手順で、基板10上にポリシリコン薄膜を形成する。基板10上に所定膜厚のポリシリコン薄膜が形成された後、充分にチャンバ1内を排気し、チャンバ1内の圧力を $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Pa程度とする。その後、図14に示す前記説明と同様の手順で、基板10上に酸化シリコン薄膜を形成する。

【0196】基板10上に所定膜厚の酸化シリコン薄膜が形成された後、充分にチャンバ1内を排気し、チャンバ1内の圧力を $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Pa程度とする。窒素ガスでリークした後、チャンバ1の真空を破り、基板



10を取り出す。

【0197】図16のように、同じチャンバ内で異なる薄膜を成膜する場合には、窒化シリコン膜、酸化シリコン膜、ポリシリコン膜、酸化シリコン膜のそれぞれの薄膜を成膜した後に、十分に排気を行う必要がある。同じチャンバ内に、水素ガスと酸素ガスを交互に導入するため、各成膜後に十分に排気が行われないと、次の薄膜を形成する際に水素ガスと酸素ガスが混合し、膜の品質が低下するからである。

【0198】なお、上記各成膜の工程では、図16の実線で示すように、各薄膜の成膜前、成膜中、成膜後において、水素ガスまたは酸素ガスを一定量導入するように構成してもよい。また、図16の点線で示すように、各薄膜の成膜前、成膜後に水素ガスまたは酸素ガスの導入量を多くしても良い。

【0199】また、図17で示すように、各薄膜の成膜中に、水素ガスまたは酸素ガスの導入量を例えば $5 \times 10^{-2}$  Pa程度まで半減させ、窒素ガスの導入量を例えば $10^{-1}$  Pa程度まで半減させても良い。このように構成することにより、成膜中における、チャンバ1内のアルゴンイオンの濃度が高くなるため、基板10への薄膜形成を高速で行うことができ、作業性を向上させることが可能となる。

【0200】次に、マルチチャンバを用い、異なる組成の薄膜を各チャンバ内で成膜する場合である図18、図19に示すガス導入形態について説明する。図18、図19のガス導入形態は、異なる組成の薄膜を各チャンバ内で成膜する場合の例として、窒化シリコン膜、酸化シリコン膜、ポリシリコン膜、酸化シリコン膜をこの順に成膜する場合のガス導入形態を示すものである。この図18には、各薄膜の成膜を行う前後に、基板10の表面を活性化水素イオン $H^*$ または活性化酸素イオン $O^*$ でクリーニングする場合が示されている。

【0201】図18の薄膜層を形成する場合は、真空容器1として、図32に示すマルチチャンバからなるチャンバ1を用いる。図32に示す真空容器1の構成および基板10の出し入れの手順等については、後に詳述する。図32に示す真空容器1は、4つのスパッタリング室15を備える。以下、4つのスパッタリング室15をそれぞれ第1チャンバ、第2チャンバ、第3チャンバ、第4チャンバとする。

【0202】図18に示す場合では、第1チャンバで窒化シリコン膜を、第2チャンバで酸化シリコン膜を、第3チャンバでポリシリコン膜を、第4チャンバで酸化シリコン膜を形成する。

【0203】窒化シリコン膜を成膜する第1チャンバ内には、窒化シリコンからなるターゲット4、酸化シリコン膜を成膜する第2チャンバ、第4チャンバ内には、酸化シリコンからなるターゲット4、ポリシリコン膜を成膜する第3チャンバ内には、シリコンからなるターゲッ

ト4が配置される。なお、第1チャンバ～第4チャンバのターゲット4として、シリコンからなるターゲット4を用いてもよい。第1チャンバ～第4チャンバには、熱触媒体5として、表面をアルミナコーティングしたタングステン配置される。

【0204】なお、第1チャンバ、第3チャンバでは、金属が表面に裸出した熱触媒体5を用いてもよい。但し、第2チャンバ、第4チャンバでは、酸素ガスを導入して酸化シリコンを成膜するので、金属が表面に裸出した熱触媒体は適さず、使用することができない。

【0205】なお、本例では、4つのチャンバを備える真空容器内で上記薄膜を形成するように構成しているが、これに限定されるものでなく、3つのチャンバを備える真空容器を用いて、2番目に成膜される酸化シリコン膜と4番目に成膜される酸化シリコン膜とを、同じチャンバ内で形成するように構成しても良い。

【0206】次に、図18に示すガス導入の手順について説明する。まず、ロード・ロック室26、バッファ室28を介してセパレーション室27に基板10を搬入する。次に、基板10を第1チャンバ内に搬入する。この後、第1チャンバ内を排気し、図12に示す前記説明と同様の手順で、基板10上に窒化シリコン薄膜を形成する。

【0207】基板10上に所定膜厚の窒化シリコン薄膜が形成された後、基板10をセパレーション室27を介して第2チャンバに搬入する。この後、第2チャンバ内を排気し、図14に示す前記説明と同様の手順で、基板10上に酸化シリコン薄膜を形成する。

【0208】基板10上に所定膜厚の酸化シリコン薄膜が形成された後、基板10をセパレーション室27を介して第3チャンバに搬入する。この後、第3チャンバ内を排気し、図10に示す前記説明と同様の手順で、基板10上にポリシリコン薄膜を形成する。

【0209】基板10上に所定膜厚のポリシリコン薄膜が形成された後、基板10をセパレーション室27を介して第4チャンバに搬入する。この後、第2チャンバ内を排気し、図14に示す前記説明と同様の手順で、基板10上に酸化シリコン薄膜を形成する。

【0210】基板10上に所定膜厚の酸化シリコン薄膜が形成された後、基板10を、セパレーション室27、バッファ室28、ロード・ロック室26を介して基板10を取り出す。

【0211】なお、上記各成膜の工程では、図18の実線で示すように、各薄膜の成膜前、成膜中、成膜後において、水素ガスまたは酸素ガスを一定量導入するように構成してもよい。また、図18の点線で示すように、各薄膜の成膜前、成膜後に水素ガスまたは酸素ガスの導入量を多くしても良い。

【0212】また、図19で示すように、各薄膜の成膜中に、水素ガスまたは酸素ガスの導入量を例えば $5 \times 1$



$0^{-2}$  Pa 程度まで半減させ、窒素ガスの導入量を例えば  $10^{-1}$  Pa 程度まで半減させても良い。このように構成することにより、成膜中における、チャンバ1内のアルゴンイオンの濃度が高くなるため、基板10への薄膜形成を高速で行うことができ、作業性を向上させることが可能となる。

【0213】なお、本例では、図18および図19に示すガス導入形態により、マルチチャンバの各チャンバ内で、窒化シリコン膜、酸化シリコン膜、ポリシリコン膜、酸化シリコン膜を成膜するように構成しているが、このポリシリコン膜の代わりに、錫とゲルマニウムと鉛とのうち少なくともいずれか一つ以上を含有する半導体膜としての、錫含有のポリシリコン膜を成膜してもよい。この場合は、図32の4つのスパッタリング室15の第1チャンバで窒化シリコン膜、第2チャンバで酸化シリコン膜、第3チャンバで錫含有のポリシリコン膜、第4チャンバで酸化シリコン膜を成膜する。

【0214】窒化シリコン膜を成膜する第1チャンバ内には、窒化シリコンからなるターゲット4、酸化シリコン膜を成膜する第2チャンバ、第4チャンバ内には、酸化シリコンからなるターゲット4、ポリシリコン膜を成膜する第3チャンバ内には、錫含有シリコンからなるターゲット4が配置される。この錫含有シリコンからなるターゲット4には、 $1E10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup> 以上、好ましくは  $10^{18} \sim 10^{20}$  atoms/cm<sup>3</sup> の錫が含まれる。なお、第1チャンバ、第2チャンバ、第4チャンバのターゲット4として、シリコンからなるターゲット4を用いてもよい。ポリシリコン膜の代わりに、錫含有のポリシリコン膜を成膜する場合のその他の構成および手順は、マルチチャンバを用いて窒化シリコン膜、酸化シリコン膜、ポリシリコン膜、酸化シリコン膜を成膜する場合と同様であり、図18、図19のガス導入形態に従って行う。

【0215】このように、図10乃至図13、図16乃至図19に示す水素ガスの導入方法および図14、図15、図16乃至図19に示す酸素ガスの導入方法によれば、各種の成膜前後、所定時間において活性化水素イオンH<sup>\*</sup> または活性化酸素イオンO<sup>\*</sup> により基板10表面およびターゲット4の吸着ガス(O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 等)のクリーニングをするので、高品質な薄膜層を形成することが可能となる。

【0216】また、図10乃至図13、図16乃至図19に示す水素ガスの導入方法では、薄膜形成中は常にチャンバ1内に水素ガスを導入しているため、熱触媒体5およびチャンバ1内治具類を他のガスの影響から保護することになり、それらの酸化劣化を防止することができる。

【0217】また、図18、図19に示すガス導入方法のように、マルチチャンバで薄膜を形成するときには、各チャンバでそれぞれ、所定の薄膜形成が行われるた

め、高い作業効率を得ることが可能となる。また、コンタミ防止とそれぞれの膜間のストレスが低減し、高品質の絶縁体-半導体接合構造の半導体装置等の製造が可能となる。

【0218】次に、本例の薄膜形成装置Sを用いた薄膜形成方法の動作について、シングルチャンバからなる真空容器中でポリシリコン膜を形成する場合を例として説明する。

【0219】本例の薄膜形成方法の手順としては、不図示のゲートバルブを通してチャンバ1内に基板10を搬入し、サセプタ2に載置する。このとき、シャッター7を、「閉状態」とする。次いで、排気系1aを動作させて粗引きを行った後本引きを行い、チャンバ1内を所定圧力、本例では  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Pa まで排気する。サセプタ2に内蔵されたヒータ2aを動作させて基板10を所定温度、本例では  $200 \sim 550^{\circ}\text{C}$  まで加熱する。ガス導入系3を動作させて、まず水素ガスをチャンバ1内に導入する。その後、触媒体5を所定温度、本例では  $1600 \sim 1800^{\circ}\text{C}$  に加熱する。

【0220】このとき導入された水素ガスの一部は、熱触媒体5による熱分解反応および触媒反応により活性化水素イオンH<sup>\*</sup> となり、基板10表面およびターゲット4に到達して、基板10表面およびターゲット4表面の吸着ガス(O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 等)のクリーニングを行う。

【0221】チャンバ1内に水素ガスが供給されている状態で、ガス導入系3を動作させ、アルゴンガスをチャンバ1内に導入する。その後、DC電源9aをオンにしてDCプラズマを発生させる。チャンバ1内におけるアルゴンガスおよび水素ガスの圧力が安定し、スパッタリングが安定した段階で、シャッター7を「開状態」とし、基板10上へのスパッタリングを開始する。

【0222】スパッタリングは、次のようにして起こる。すなわち、ガス導入系3から導入されたアルゴンガスおよび水素ガスが、プラズマ中でイオン化される。このアルゴンイオンおよび水素イオンは、ターゲット近傍に発生した陰極降下内で加速され、ターゲットを衝撃してスパッタリング作用が起こるのである。

【0223】アルゴンイオンおよび水素イオンが衝撃してターゲットより飛来した薄膜原料原子、分子は、熱触媒体5により、薄膜原料の少なくとも軟化点以上好ましくは融点以上に加熱される。また、熱触媒体5の触媒反応により生成された活性化水素イオンH<sup>\*</sup> のエネルギーが、薄膜原料原子、分子に熱エネルギーおよび運動エネルギーとして与えられる。この薄膜原料原子の高いエネルギーにより、基板10表面上での堆積種の泳動及び生成過程の薄膜中での拡散が促進され、バルクに近い結晶の金属膜、又は高移動度の半導体膜、又は高絶縁性膜等が形成される。

【0224】また、スパッタリング中においても、熱触

媒体 5 による熱分解反応および触媒反応により活性化されてできた活性化水素イオン  $H^*$  が、基板 10 上に生成中の薄膜が酸化されることを防止する。なお、これらのスパッタリングの効果は、当然であるが、後述するすべての実施例においても、共通して得ることができるものである。

【0225】なお、本例では、触媒スパッタリングのためのガスとしてアルゴンガスおよび水素ガスを用いるように構成しているが、これに限定されるものではなく、水素ガスのみ、または酸素ガスのみ、または窒素ガスのみでスパッタリングするように構成しても良い。

【0226】酸素ガスのみまたは窒素ガスのみでスパッタリングする場合には、熱触媒媒体 5 およびスパッタリング電源を用いて発生させたプラズマにより、真空容器 1 中には、活性化酸素イオン  $O^*$  または活性化窒素イオン  $N^*$  が発生し、これらの活性化酸素イオン  $O^*$ 、活性化窒素イオン  $N^*$  によりスパッタリングが行われる。

【0227】酸素ガスのみまたは窒素ガスのみによるスパッタリングは、アルゴンガスを導入する場合に比較して、一般的に、成膜速度は多少遅くなるが、酸化膜または窒化膜を形成する場合には、スパッタリングのみならず、活性化酸素イオン  $O^*$  による酸化作用、活性化窒素イオン  $N^*$  による窒化作用により、より品質の高い酸化膜または窒化膜が形成されるという利点がある。

【0228】また、真空容器 1 中に水素ガスを導入して、水素ガスのみによるスパッタリングを行うこともできる。水素ガスのみでスパッタリングする場合には、熱触媒媒体 5 およびスパッタリング電源を用いて発生させたプラズマにより、真空容器 1 中には、活性化水素イオン  $H^*$  が発生し、この活性化水素イオン  $H^*$  によりスパッタリングが行われる。

【0229】水素ガスのみによるスパッタリングは、アルゴンガスを導入する場合や酸素ガスのみまたは窒素ガスのみによる場合に比較して、一般的に、成膜速度は遅くなるが、活性化水素イオン  $H^*$  は高エネルギーを有し化学反応作用が大きいと共に平均自由行程が大きいため、シリコンまたはポリシリコンまたはアモルファスシリコンのターゲットを活性化水素イオン  $H^*$  でスパッタリングおよび化学反応による輸送をすることにより、ポリシリコン膜の形成が可能になるという利点がある。なお、活性化水素イオン  $H^*$  は、高いエネルギーを有しているので、成膜スペックによっては、スパッタリングパワーを印加しないで、化学反応での輸送のみでポリシリコン膜等の成膜をしても良い。

【0230】目標とする膜厚の薄膜が形成されたことを確認した後、ガスの導入を停止し、ヒータ 2b、5a の加熱を停止する。熱触媒媒体 5 および基板 10 の温度が所定温度以下に下がったことを確認した後、窒素ガスを導入し、真空を破って薄膜が形成された基板 10 を取り出し、1 サイクルを終了する。

【0231】図 9 に示すガス供給系 3 では、複数種のガス供給源を有しており、各種のガスから所望のガスを選択できるように構成されている。すなわち、選択されたガスの手動バルブ 3c 或いは自動バルブ 3d を開放し、マスフローコントローラー (MFC) M を介してチャンバ 1 内へ導くものである。なお、本例では三方弁 3e が配設されており、選択されたガスをチャンバ 1 内へ導入するか、真空排気されるか、が最終的に決定されるように構成されている。以上のようにして、基板 10 上に各種の薄膜が形成される。

【0232】なお、本例ではマスフローコントローラー M によって、アルゴンガスに水素、窒素、酸素等の反応性ガスを混合できるように構成される。これにより、純金属ターゲットのリアクティブ・スパッタを行うことが可能となる。この純金属ターゲットのリアクティブ・スパッタによれば、シリコンからなるターゲット 4 を配置したシングル・チャンバにより、窒化シリコン、酸化シリコン、ポリシリコン等を成膜することが可能である。すなわち、窒化シリコン、酸化シリコン、ポリシリコンは、金属原子が同じであるため、同一のシリコンターゲットを用い、導入するガスを変更するのみで成膜することができる。

【0233】また、薄膜の形成は、図 1 に示す薄膜形成装置 S に限らず、次述する各構成の装置によっても行われるものである。図 20 に示す薄膜形成装置 S は、サセプタ 2 を挟んで、一対のガス導入系 3 と熱触媒媒体 5 が配設されている。熱触媒媒体 5 とターゲット 4 との間には、シャッター 7 が配置される。このシャッター 7 は、DC プラズマ放電が安定するまで熱触媒媒体 5 とターゲット 4 との間に配置され、DC プラズマ放電が安定した後に後退される。チャンバ 1 内には、レール 6 が敷設されている。そして、このレール 6 に沿って、熱触媒媒体 5 が配設されている。サセプタ 2 には、レール 6 上を移動可能な手段として、例えば、車輪やローラーが取り付けられ、チャンバ 1 内を移動可能に構成されている。サセプタ 2 に取り付けられた基板 10 は、熱触媒媒体 5 の輻射熱によって加熱されるが、サセプタ 2 内に独自の基板加熱機構を備えるように構成してもよい。

【0234】このような構成とすることにより、例えば、チャンバ 1 内に長尺形状の熱触媒媒体 5 が配設されており、熱触媒媒体 5 上で、触媒反応に差が生じているような場合でも、レール 6 が熱触媒媒体 5 に沿って敷設されていれば、基板 10 を熱触媒媒体 5 に沿って移動させることができ、基板 10 に均等に薄膜を形成することが可能となる。大型ガラス基板が使用でき、スルーボット大による生産性向上でのコストダウンができる。なお、図 20 で示す薄膜形成装置 S においても、図 2 乃至図 7 を参照して説明したような熱触媒媒体 5 を使用することができるのは勿論である。

【0235】すなわち、熱触媒媒体 5 は、熱触媒媒体保持手

段としての熱触媒体ホルダー 5 b に固定されている。熱触媒体ホルダー 5 b は、例えば、モリブデンで形成されている。さらに、本例の熱触媒体 5 は、チャンバ 1 の外部で加熱手段 5 a と接続されている。本例における加熱手段 5 a は、熱触媒体 5 を通電して加熱する通電加熱用電源であり、この通電加熱用電源は、直流 (DC) または交流 (AC) または直流に交流を重ねさせた電源により構成されている。このような加熱手段 5 a により、熱触媒体 5 は、例えば 1600℃～1800℃ (融点以下) に加熱されるようになっている。

【0236】そして、前記熱触媒体ホルダー 5 b は、チャンバ 1 内で移動可能とされ、最も効果的な触媒反応を得られるように、熱触媒体 5 と基板 10 との距離を調整可能に構成されている。触媒体ホルダー 5 b の調整は、図示しない駆動機構によって行っている。駆動機構としては、モータを駆動源として、モータの出力軸にピニオンギヤを取り付け、触媒体ホルダー 5 b にラックギヤを配設し、これらのギヤを歯合させて、モータ (サーボモータやステッピングモータ) の出力によって調整可能としたり、熱触媒体ホルダー 5 b に連結した油圧式装置 (気圧装置でも可) で距離調整したり、各種の構成を用いることが可能である。なお、熱触媒体 5 は、基板 10 から遠ざかるにしたがって、触媒反応の効果が薄れるので、基板 10 の近傍に、例えば 5 cm 離れた位置に配置されることが好ましい。

【0237】なお、複数の熱触媒体 5 を配設するとき、熱触媒体 5 を同一素材から、それぞれ形成することが可能である。例えば、図 7 において、上部側に位置する熱触媒体 5 と、下部側に位置する熱触媒体 5 との両方を、セラミックコーティングされたタングステンとする。

【0238】或いは、複数の熱触媒体 5 を配設するとき、熱触媒体 5 を異なる素材から、それぞれ形成することが可能である。例えば、図 7 において、上部側に位置する熱触媒体 5 をセラミックコーティングされたタングステンとし、下部側に位置する熱触媒体 5 をセラミックコーティングされたパラジウムとした構成とする。

【0239】さらに、複数の熱触媒体 5 を配設するとき、図 7 に示すように、同一形状の熱触媒体 5 を配設する他、異なる形状の熱触媒体 5 を配設する構成としても良い。すなわち、例えば、図 2 に示される熱触媒体 5 と、図 3 に示される熱触媒体 5 とを組み合わせで配設する。

【0240】さらにまた、図 7 に示すように、複数の熱触媒体 5 を配設するとき、各熱触媒体を、それぞれ異なる電源に接続させた構成とすることも可能である。本例における電源は、直流電流又は交流電源又は直流に交流を重ねさせた電源であり、状況に応じて選択されるものである。電源の電圧・電流の調整を行うことにより、抵抗発熱体である熱触媒体の温度調整をすることが可能となる。

【0241】このように、チャンバ 1 内に複数の熱触媒体 5 を配設し、熱触媒体の素材、形状、または接続される電源を自由に選択し、組み合わせることにより、最も良好な触媒反応を得ることが可能となる。

【0242】このように熱触媒体 5 については、可動可能とし、材質の異なるものを複数併用し、電源を同一あるいは異ならせて各熱触媒体の温度を異ならせる等各種の構成を採用することが可能である。

【0243】(実施例 2) 図 21 において、薄膜形成装置 S の第 2 の実施例について説明する。本例において、前記実施例と同様部材には同一符号を付して、その説明を省略する。

【0244】図 21 に示す薄膜形成装置 S は、シングルチャンバによる触媒 RF スパッタリング装置であり、真空容器としてのチャンバ 1 内に基板 10 とターゲット 4 との間にプラズマを発生させるための RF 電極 9 b を備え、チャンバ 1 外に高周波電源 9 c、整合回路 9 d を備える。基板 10 を載置するためのサセプタ 2 と、ターゲット 4 との間には、熱触媒体 5 が配置される。また、熱触媒体 5 とターゲット 4 との間には、スパッタリングが安定するまで基板 10 とターゲット 4 とを遮断するシャッター 7 が配置される。それ以外の点は、実施例 1 の構成と同様である。

【0245】本例の RF 電極 9 b は、図 21 のチャンバ 1 の図面上部に配置され、チャンバ 1 外の接地された高周波電源 9 c に接続される。なお、RF 電極 9 b は、図示しない接地電位のカソード・シールドで覆われる。このカソード・シールドは、RF 電極 9 b のターゲット 4 を除く部分を覆うものであり、RF 電極 9 b から一定の距離を隔てて配設される。カソード・シールドは、陰極 (RF 電極 9 b) のターゲット面以外で放電が発生することを防止する役割を果たす。

【0246】本例の高周波電源 9 c としては、電波法で決められた工業バンドの周波数 13.56 MHz、出力インピーダンス 50 Ω の電源が使用される。また、本例の整合回路 9 d は、高周波電源と負荷とのインピーダンス整合をとるために、RF 電極 9 b と高周波電源 9 c の間に設けられる。

【0247】(実施例 3) 図 22 において、薄膜形成装置 S の第 3 の実施例について説明する。本例において、前記実施例と同様部材には同一符号を付して、その説明を省略する。図 22 に示す薄膜形成装置 S は、シングルチャンバによる触媒プレーナマグネトロンスパッタリング装置であり、ターゲット 4 の上に永久磁石 12 を備える。ターゲット 4 とサセプタ 2 との間には、熱触媒体 5 が配置される。熱触媒体 5 とターゲット 4 との間には、シャッター 7 が配置される。それ以外の点は、実施例 1 の構成と同様である。マグネトロンスパッタリングは、電場と磁場が直交するマグネトロンスパッタリングであり、磁石を用いないスパッタリングより

もターゲットの電力密度が増大され、スパッタリング速度が速いものである。また、プレーナマグネトロンスパッタリングとは、平板状のターゲットを用いるマグネトロンスパッタリングをいう。本例の薄膜形成装置Sは、ターゲット4の上に永久磁石12を備えることにより、ターゲット4の下には、図22に示すように半円状の磁力線Bができる。

【0248】プレーナマグネロン型スパッタ装置ではターゲット背面から供給される磁界によって2次電子が効率よくターゲット直上の空間に閉じこめられる。この2次電子は、例えばアルゴンのような放電ガスのイオン化を促進する。従って、磁界を用いないコンベンショナル型スパッタ装置に比べてターゲット物質がスパッタされる速度を向上でき、高速成膜が可能となる。また2次電子閉じ込めの効率が良いためコンベンショナル型スパッタ装置に比べてより低い放電ガス圧での成膜も可能である。

【0249】なお、本例では、電源としてDC電源9aを用いるように構成したが、これに限定されるものでなく、DC電源9aの代わりに高周波電源9c、整合回路9dを備えるように構成しても良い。

【0250】(実施例4) 図23において、薄膜形成装置Sの第3の実施例について説明する。本例において、前記実施例と同様部材には同一符号を付して、その説明を省略する。図23に示す薄膜形成装置Sは、シングルチャンバによる触媒リングマグネトロンスパッタリング装置である。本例の触媒リングマグネトロンスパッタリング装置は、マグネトロンスパッタリング装置の一種である。ターゲット4は、中央に穴4aの開いたドーナツ状体からなり、ターゲット4の断面は図23に示すように楔形である。

【0251】本例の永久磁石12は、図23に示すように、環状の永久磁石12a、12bとからなる。永久磁石12aは、ターゲット4の上に、ターゲット4の上面に並行に固定される。永久磁石12bは、ターゲット4の外側に、ターゲット4の側面に沿って固定される。このとき、磁界Bが、図23に示すようにターゲット4の斜面4bに平行に形成される。熱触媒体5は、サセプタ2とターゲット4との間に配置され、シャッター7が、熱触媒体5とターゲット4との間に配置される。その他の点は、実施例3の構成と同様である。

【0252】なお、本例では、電源としてDC電源9aを用いるように構成したが、これに限定されるものでなく、DC電源9aの代わりに高周波電源9c、整合回路9dを備えるように構成しても良い。

【0253】(実施例5) 図24において、薄膜形成装置Sの第5の実施例について説明する。本例において、前記実施例と同様部材には同一符号を付して、その説明を省略する。図24に示す薄膜形成装置Sは、シングルチャンバによる触媒コリメートスパッタリング装置であ

る。コリメートスパッタリング法によると、コリメータ13が、スパッタ粒子のうち、基板10にほぼ垂直な方向に飛行するもののみを通過させるため、ステップカバレージ特性を向上させることができる。

【0254】本例では、コリメータ13は、コリメータとしての役割のみでなく、熱触媒体としての役割をも果たすものであり、本発明の熱触媒体としてコリメータ13が構成される。このとき、基板10に対し斜め方向に飛行する粒子は、格子状のコリメータ13に付着することとなる。熱触媒体5としても構成されるコリメータ13に付着した粒子は、例えば1600℃～1800℃に加熱されたコリメータ13の熱により高いエネルギーが付与される。ここで、ステップカバレージ特性とは、基板の表面に形成された穴や溝、または段差に対する被覆性のことであり、上面への薄膜堆積量に対する溝又は穴(以下、ホールと総称する)の底部への薄膜堆積量の比であるボトムカバレージ率を含む概念である。

【0255】本例の薄膜形成装置Sは、熱触媒体5としても構成されるコリメータ13と、シャッター7と、コリメータ13を加熱するコリメータヒータ電源13aと、磁石12とを備える。本例のコリメータ13は、鉛直方向に開口された断面四角形の孔を有する格子状の板状体からなる。コリメータ13には、コリメータ13の温度を一定の温度、例えば1600～1800℃(以下、制御温度)に維持するためのコリメータヒータ電源13aが接続される。コリメータ13は、コリメータヒータ13aのスイッチをオンにすることにより、加熱される。また、コリメータ13には、コリメータ13の温度を測定する不図示の温度測定器と、温度測定器の測定結果に従ってヒータを制御する不図示のコントローラが設けられている。

【0256】本例のコリメータ13の素材としては、タングステン、トリア含有タングステン、白金、パラジウム、タンタル、モリブデン、シリコン等よりなる群から選ばれた少なくとも1種の材料をセラミックス(例えばアルミナ)コーティングまたは炭化ケイ素コーティングしたもの、またはタングステン、トリア含有タングステン、白金、パラジウム、チタン、タンタル、モリブデン、シリコン、N型またはP型キャリア不純物含有シリコン等よりなる群から選ばれた少なくとも1種の材料、またはセラミックス(アルミナ等)または炭化ケイ素の芯にタングステン、トリア含有タングステン、白金、パラジウム、チタン、タンタル、モリブデン、シリコン、N型またはP型キャリア不純物含有シリコン、銅、アルミニウム等よりなる群から選ばれた少なくとも1種の材料をコーティングしたもの、又は表面を酸化、又は窒化させたシリコン、アルミナ、炭化ケイ素等が用いられる。

【0257】なお、コリメータ13の構成は、上記構成に限定されるものでなく、例えば、円形板状体に、直径

10 ミリ程度の円形の開口が均等間隔をおいて設けられるように構成しても良い。また、断面六角形の孔を蜂の巣状に有する板状体として構成しても良い。

【0258】本例のコリメータ13は、コリメータとしての機能および熱触媒体としての機能を果たすものである。すなわち、基板10にほぼ垂直な方向に飛行する粒子のみを通過させることによりステップカバレッジ特性を向上させるというコリメータとしての機能と、通過させる粒子に高いエネルギーを付与し、更に基板10の表面温度を上昇させて領域2、3における構造の薄膜の生成を可能とする熱触媒体としての機能を有するものである。また、混合ガス中に含まれる水素ガスの一部で活性化水素イオン $H^*$ を発生させて、基板やスパッタリングターゲットの吸着ガスをクリーニングし、基板上に成膜中の薄膜の酸化を防止するという熱触媒体としての機能をも果たす。なお、コリメータ13の周囲に円環状の抵抗加熱方式のヒータを設けるように構成しても良い。

【0259】(実施例6)図25において、薄膜形成装置Sの第6の実施例について説明する。本例において、前記実施例と同様部材には同一符号を付して、その説明を省略する。図25に示す薄膜形成装置Sは、基板ため込み式連続触媒スパッタリング装置である。一般に、連続式のスパッタリング法は、スパッタ室が常時真空に保たれ、放電を繰り返すが、放電中は、水蒸気などを取り除く作用(ガス・クリーンアップ)があるため、時間の経過とともにスパッタ室内のアルゴンガスの純度が良くなり、良品の薄膜を得ることができるという特徴がある。

【0260】図25に示す薄膜形成装置Sは、連続式の触媒スパッタリング装置の中でも、半連続ともいえるものである。本例の薄膜形成装置は、チャンバ1内に、複数の基板10を保持する基板ため込み部14a、14bと、基板10を基板ため込み部14aから基板スパッタ位置14cを経て基板ため込み部14cに移送するための不図示の基板移送手段とを備えるように構成される。ターゲット4と基板スパッタ位置14cとの間には、図25に示すように、熱触媒体5が配置される。本例の薄膜形成装置Sのその他の構成は、上記実施例1に係る薄膜形成装置Sと同様である。

【0261】本例の薄膜形成装置Sの動作について説明する。まず、基板ため込み部14aに、複数の基板10をセットする。排気系1aを作動させ、チャンバ1内を排気する。チャンバ1内が所定真空度の $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Paに達した後、基板10をチャンバ1内の図面左側の基板ため込み部14aから図面中央の基板スパッタ位置14cに移送する。その後、チャンバ1内に水素ガスを導入し、熱触媒体5を所定温度に加熱した後に、アルゴンガスと水素ガスとの混合ガスを導入してスパッタリングを行う。このとき、ターゲット4と基板スパッタ位置14cとの間に配置された熱触媒体5は、熱分解反

応および触媒反応による活性化水素イオン $H^*$ の生成及び輻射熱を通じて、堆積種の基板上での泳動及び生成過程の薄膜中での拡散を促進し、バルクに近い結晶の薄膜形成を促進するという作用をする。

【0262】スパッタリングが完了した後、基板スパッタ位置14cから図面右側の基板ため込み部14bに基板10を移送する。この基板ため込み部14aから基板スパッタ位置14c、基板ため込み部14bへの移送及び基板スパッタ位置14cにおけるスパッタリングを、基板ため込み部14aに保持された複数の基板10について順次行う。すべての成膜が終了したら、熱触媒体5および基板10の加熱を停止し、アルゴンガスおよび水素ガスの供給を停止し、窒素ガスを導入して大気圧に戻し、基板10を取り出す。

【0263】(実施例7)図26において、薄膜形成装置Sの第7の実施例について説明する。本例において、前記実施例と同様部材には同一符号を付して、その説明を省略する。図26に示す薄膜形成装置Sは、片側ロード・ロック式連続触媒スパッタリング装置である。本例の片側ロード・ロック式連続触媒スパッタリング装置は、実施例6の基板ため込み式連続触媒スパッタリング装置と同様、連続スパッタリング装置の一種である。

【0264】図26に示す薄膜形成装置Sは、チャンバ1内に、複数の基板10を保持する基板貯留室14dと、基板10へのスパッタリングを行うスパッタリング室15を備えるように構成される。スパッタリング室15内には、図26に示すように、ターゲット4と、基板10がスパッタリングされる基板スパッタ位置14cと、が設けられる。基板貯留室14dとスパッタリング室15との間には、開閉可能な扉16が設けられる。チャンバ1内には、基板10を基板貯留室14dと基板スパッタ位置14cとの間で往復移送するための不図示の基板移送手段とが設けられる。ターゲット4と基板スパッタ位置14cとの間には、図26に示すように、熱触媒体5およびシャッター7が配置される。本例の薄膜形成装置Sのその他の構成は、上記実施例1に係る薄膜形成装置Sと同様である。

【0265】本例の薄膜形成装置Sの動作について説明する。まず、基板貯留室14dに、複数の基板10をセットする。排気系1aを作動させ、チャンバ1内を排気し、所定真空度の $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Paに達した後、扉16を開けると共に、基板10をチャンバ1内の基板貯留室14dから基板スパッタ位置14cに移送する。扉16を閉め、スパッタリング室15内に水素ガスを導入して熱触媒体5を所定温度まで加熱した後に、アルゴンガスと水素ガスとの混合ガスを導入する。基板10上へのスパッタリングは、基板10が、基板貯留室14dに戻る方向への移動中になされる。

【0266】このとき、ターゲット4と基板スパッタ位置14cとの間に配置された熱触媒体5は、熱分解反応

および触媒反応による活性化水素イオン $H^*$ の生成および輻射熱を通じて、堆積種の基板上での泳動及び生成過程の薄膜中での拡散を促進し、バルクに近い結晶の薄膜形成を促進するという作用をする。

【0267】スパッタリングが完了した後、アルゴンガスと水素ガスとの導入を停止し、十分に排気した後に、扉16を開け、基板10を基板貯留室14dに再び収容する。この基板貯留室14dと基板スパッタ位置14cとの間の基板10の移送及び基板10へのスパッタリングを、基板貯留室14dに保持された複数の基板10について順次行う。すべての成膜が終了したら、扉16を閉じ、基板貯留室14dに窒素ガスを導入して大気圧に戻し、基板10を取り出す。

【0268】(実施例8)図27において、薄膜形成装置Sの第8の実施例について説明する。本例において、前記実施例と同様部材には同一符号を付して、その説明を省略する。図27に示す薄膜形成装置Sは、両側ロード・ロック式連続触媒スパッタリング装置である。本例の両側ロード・ロック式連続触媒スパッタリング装置は、実施例6の基板ため込み式連続触媒スパッタリング装置、実施例7の片側ロード・ロック式連続触媒スパッタリング装置と同様、連続スパッタリング装置の一種である。

【0269】図27に示す薄膜形成装置Sは、チャンバ1内に、複数の基板10を保持する基板貯留室14dと、基板10へのスパッタリングを行うスパッタリング室15と、スパッタリングの完了した基板10を受け入れて保持する基板貯留室14eを備えるように構成される。スパッタリング室15内には、図27に示すように、ターゲット4と、基板10がスパッタリングされる基板スパッタ位置14cと、が設けられる。

【0270】基板貯留室14dとスパッタリング室15との間およびスパッタリング室15と基板貯留室14eとの間には、開閉可能な扉16d、16eがそれぞれ設けられる。チャンバ1内には、基板10を基板貯留室14dから基板スパッタ位置14cを経て基板貯留室14eに移送するための不図示の基板移送手段が設けられる。ターゲット4と基板スパッタ位置14cとの間には、図27に示すように、熱触媒5およびシャッター7が配置される。本例の薄膜形成装置Sのその他の構成は、上記実施例1に係る薄膜形成装置Sと同様である。

【0271】本例の薄膜形成装置Sの動作について説明する。まず、基板貯留室14dに、複数の基板10をセットする。排気系1aを作動させ、チャンバ1内を排気し、所定真空度の $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Paに達した後、扉16dを開けると共に、基板10をチャンバ1内の基板貯留室14dからスパッタリング室15内へ移送する。基板10がスパッタリング室15内に入った時点で、扉16dを閉める。

【0272】この後、スパッタリング室15内に水素ガ

スを導入して熱触媒5を所定温度まで加熱した後に、アルゴンと水素ガスの混合ガスを導入して所定ガス圧力、例えば $1 \sim 10^{-1}$  Paとする。基板10は、図27の右方向へ移送される途中のスパッタ位置14cでスパッタリングされる。

【0273】このとき、ターゲット4と基板スパッタ位置14cとの間に配置された熱触媒5は、熱分解反応および触媒反応による活性化水素イオン $H^*$ の生成および輻射熱を通じて、堆積種の基板上での泳動及び生成過程の薄膜中での拡散を促進し、バルクに近い結晶の薄膜形成を促進するという作用をする。

【0274】基板10は、基板スパッタ位置14cを経て、図面右方向へ移送される。基板10が、スパッタリング室15の右端に到達した時点で扉16eを開け、基板10を基板貯留室14eに収納する。基板10が基板貯留室14eに完全に入った時点で扉16eを閉める。

【0275】本例の両側ロード・ロック式連続触媒スパッタリング法では、常時スパッタが行われ、基板10上へのスパッタリングは、基板10が、基板貯留室14dから基板貯留室14eに移送される途中でなされる。この基板貯留室14dと基板スパッタ位置14cとの間の基板10の移送及び基板10へのスパッタリングを、基板貯留室14dに保持された複数の基板10について順次行う。すべての成膜が終了したら、扉16eを閉じ、基板貯留室14eに窒素ガスを導入して大気圧に戻し、基板10を取り出す。

【0276】(実施例9)図28において、薄膜形成装置Sの第9の実施例について説明する。本例において、前記実施例と同様部材には同一符号を付して、その説明を省略する。図28に示す薄膜形成装置Sは通過型連続触媒スパッタリング装置である。本例の薄膜形成装置は、チャンバ1内に、矩形のターゲット4と、基板10を載置するトレイ17と、このトレイ17を移送する不図示のトレイ移送手段と、ターゲット4とトレイ17の間に熱触媒5とシャッター7を備える。図28(a)は、本例のターゲット4とトレイ17を上方から見た図であり、図28(b)は、本例のターゲット4とトレイ17を横から見た図である。本例の薄膜形成装置Sのその他の構成は、上記実施例1に係る薄膜形成装置Sと同様である。

【0277】本例の薄膜形成装置Sの動作について説明する。まず、トレイ17に複数の基板10をセットする。排気系1aを作動させ、チャンバ1内を排気する。チャンバ1内が $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Paの真空度に達した後、水素ガスを導入して熱触媒5を所定温度に加熱し、チャンバ1内にアルゴンガスと水素ガスとの混合ガスを導入し、チャンバ1内圧力を例えば $1 \sim 10^{-1}$  Paとする。トレイ17を、ターゲット4上を等速度で通過するように移動させてスパッタリングを行う。

【0278】基板上に一樣な膜厚の薄膜を形成するため

に、トレイ 17 の移送は、次の条件になるよう制御する。すなわち、基板 10 の進行方向に直交な y 方向のスパッタ原子束が基板 10 の範囲内で同一になるように制御する。また、トレイ 17 の進行速度を一定にする。

【0279】このとき、ターゲット 4 とトレイ 17 との間に配置された熱触媒体 5 は、熱分解反応および触媒反応による活性化水素イオン  $H^*$  の生成および輻射熱を通じて、堆積種の基板上での泳動及び生成過程の薄膜中での拡散を促進し、バルクに近い結晶の薄膜形成を促進するという作用をする。スパッタリングが完了した後、次にスパッタする基板 10 を載置したトレイ 17 について、同様の手順を繰り返す。

【0280】（実施例 10）図 29 において、薄膜形成装置 S の第 10 の実施例について説明する。本例において、前記実施例と同様部材には同一符号を付して、その説明を省略する。図 29 に示す薄膜形成装置 S は自公転成膜方式連続触媒スパッタリング装置である。本例の薄膜形成装置 S は、チャンバ 1 内のスパッタリング室 15 に、RF 電極 9 b と、この RF 電極 9 b と平行するように RF 電極 9 b の基板 10 側に設けられたターゲット 4 と、基板 10 を載置するパレット 18 と、このパレット 18 を移送するパレット移送手段 19 と、を備える。スパッタリング時に基板 10 がセットされる位置とターゲット 4 との間には、不図示の熱触媒体 5 とシャッター 7 が配置される。本例の薄膜形成装置 S のその他の構成は、上記実施例 1 に係る薄膜形成装置 S と同様である。

【0281】本例の薄膜形成装置 S の動作について説明する。まず、パレット 18 に複数の基板 10 をセットする。排気系 1 a を作動させ、チャンバ 1 内を排気する。チャンバ 1 内が所定真空度の  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Pa に達した後、水素ガスを導入した熱触媒体 5 を所定温度に加熱した後、チャンバ 1 内にアルゴンガスと水素ガスとの混合ガスを導入する。パレット 18 を図 29 の矢印 A の方向に公転させ、基板 10 を図 29 の矢印 B の方向に自転させながら、パレット移送手段 19 を作動させて、基板 10 を、スパッタリング室 15 に導入する。パレット 18 および基板 10 を回転させたまま、スパッタリングを行う。

【0282】本例の薄膜形成装置 S によれば、パレット 18 を公転させると共に基板 10 を自転させながらスパッタリングを行うため、基板上に一樣な膜厚の薄膜を形成することができる。このとき、ターゲット 4 と基板 10 との間に配置された熱触媒体 5 は、熱分解反応および触媒反応による活性化水素イオン  $H^*$  の生成および輻射熱を通じて、堆積種の基板上での泳動及び生成過程の薄膜中での拡散を促進し、バルクに近い結晶の薄膜形成を促進するという作用をする。

【0283】スパッタリングが完了した後、熱触媒体 5 および基板 10 の加熱を停止し、アルゴンガスおよび水素ガスを導入を停止した後に、窒素ガスを導入し、チャン

バ 1 内の真空を破ってパレット 18 および基板 10 を取り出す。

【0284】（実施例 11）図 30 において、薄膜形成装置 S の第 11 の実施例について説明する。本例において、前記実施例と同様部材には同一符号を付して、その説明を省略する。図 30 に示す薄膜形成装置 S はプリンターのサーマルヘッドの作成に適したカラーセル型触媒スパッタリング装置である。

【0285】本例の薄膜形成装置 S は、チャンバ 1 内に、基板 10 を保持する基板ホルダ 20、チャンバ 1 内を所定の温度に保持するためのヒータ 21、スパッタが所定の条件で安定するまでターゲット 4 と基板 10 との間を遮蔽するシャッター 7、チャンバ 1 の壁面に配置される標準カソード 23、必要に応じて使用されるオプション・カソード 24、標準カソード 23 またはオプション・カソード 24 と基板 10 との間に設けられる熱触媒体 5、シャッター 7 と、を備える。本例の薄膜形成装置 S のその他の構成は、上記実施例 1 に係る薄膜形成装置 S と同様である。

【0286】本例の基板ホルダ 20 は、図 31 に示すように、10 角柱の形状からなる。なお、本例では、基板ホルダ 20 を 10 角柱の形状として構成したが、これに限定されるものでなく、多角柱形、円柱形等、回転させることができる他の形状として構成しても良い。基板ホルダ 10 は、その側面に、1 面につき 3 枚の基板 10 を載置可能に形成される。このように、本例の基板ホルダによれば、多数の基板 10 を載置することができるので、パッチ式の装置であっても生産性を高くすることができ、基板処理面積当たりの装置コストを低減することが可能となるのである。基板ホルダ 20 の中心には、回転軸 25 が設けられ、図示しない回転駆動機構により、基板ホルダ 20 はこの回転軸 25 を中心として回転可能に構成される。

【0287】本例の薄膜形成装置 S の動作について説明する。まず、基板ホルダ 20 に複数の基板 10 をセットする。排気系 1 a を作動させ、チャンバ 1 内を排気する。チャンバ 1 内が所定真空度の  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Pa に達した後、水素ガスを導入して熱触媒体 5 を所定温度に加熱する。その後、チャンバ 1 内にアルゴンガスと水素ガスとの混合ガスを導入する。基板ホルダ 20 を回転軸 25 を中心として図 31 の矢印方向に回転させ、スパッタリングを行う。

【0288】本例の薄膜形成装置 S によれば、基板 10 を回転させながらスパッタリングを行うため、基板上に一樣な膜厚の薄膜を形成することができる。このとき、ターゲット 4 と基板 10 との間に配置された熱触媒体 5 は、熱分解反応および触媒反応による活性化水素イオン  $H^*$  の生成および輻射熱を通じて、堆積種の基板上での泳動及び生成過程の薄膜中での拡散を促進し、バルクに近い結晶の薄膜形成を促進するという作用をする。



【0289】スパッタリングが完了した後、熱触媒体5と基板10の加熱を停止し、アルゴンガスと水素ガスの供給を停止する。その後、窒素ガスを導入して真空を破り、基板ホルダ20をチャンバ1から取り出す。その後、次にスパッタする基板10を載置した基板ホルダ20について、同様の手順を繰り返す。

【0290】本例の薄膜形成装置Sは、パソコン、ワープロ等の印刷、電卓や計測器等のレコーダに用いる抵抗膜(Ta<sub>2</sub>N)、電極配線薄膜(Al)、保護膜(SiO<sub>2</sub>)、耐磨耗薄膜(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)など、薄膜タイプの

【0291】(実施例12)図32において、薄膜形成装置Sの第12の実施例について説明する。本例において、前記実施例と同様部材には同一符号を付して、その説明を省略する。図32に示す薄膜形成装置Sはマルチチャンバ触媒スパッタリング装置である。本例の薄膜形成装置Sは、半導体の製造に適した薄膜形成装置であり、チャンバ1内に、ウエハの取り出し、装着を行うためのロード・ロック室26およびバッファ室28と、チャンバ1内でスパッタリングを行うためのスパッタリング室15と、ウエハを複数のスパッタリング室15に出し入れするためのセパレーション室27と、各スパッタリング室15内の不図示のターゲットとウエハとの間に設けられる熱触媒体と、シャッター7とを備える。本例の薄膜形成装置Sのその他の構成は、上記実施例1に係る薄膜形成装置Sと同様である。

【0292】本例の排気系には、オイルフリーのクライオ・ポンプを使用する。ロードロック室26は、ウエハの取り出し、装着を行うための室である。ウエハの取り出し、装着は、ロードロック室26とバッファ室28との間を閉鎖してロードロック室26のみを大気へ開放して行う。ウエハの取り出し、装着が完了すると、ロードロック室を真空にする。この方式は、ロード・ロック方式と呼ばれるものであり、排気時間を短縮できると共に、スパッタリング室15内を高真空に保つことができるので、安定した製品を得ることができるという特徴がある。本例のチャンバ1は、4つのスパッタリング室15、セパレーション室27、バッファ室28、2つのロードロック室26の合計8の独立した室からなる。これら8つの室は、それぞれ独立して排気可能に構成される。

【0293】本例の薄膜形成装置Sの動作について説明する。排気系1aを作動させ、チャンバ1内を排気する。チャンバ1内が所定真空度の $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Paに達した後、各スパッタリング室15内に水素ガスを導入した熱触媒体5を所定温度に加熱する。その後、アルゴンガスと水素ガスとの混合ガスを導入して例えば1 Paとし、スタンバイの状態にする。

【0294】同時に、ウエハを、25枚を1つの図示し

ないカセットに収容し、このカセットを図示しないオートローダーに載せる。カセットは、オートローダーにより、ロードロック室26に運ばれる。カセットがロードロック室26に搬入されると、ロードロック室26内は、独立して真空排気される。

【0295】ロードロック室26が所定の真空度に達すると、カセットは、バッファ室28を経てセパレーション室27に導かれる。セパレーション室27から、予め設定された順で、4つのスパッタリング室15にカセットが導かれ、各スパッタリング室15でのウエハへのスパッタが行われる。

【0296】スパッタ時には、ターゲットとウエハとの間に配置された熱触媒体は、熱分解反応および触媒反応による活性化水素イオンH<sup>\*</sup>の生成および輻射熱を通じて、堆積種の基板上での泳動及び生成過程の薄膜中での拡散を促進し、バルクに近い結晶の薄膜形成を促進するという作用をする。

【0297】各スパッタリング室15におけるスパッタリングが完了した後、カセットをセパレーション室27、バッファ室28を経てロードロック室26に導く。窒素ガスを導入し、ロードロック室26の真空を破り、カセットをチャンバ1外へ取り出す。その後、次にスパッタするウエハを載置したカセットについて、同様の手順を繰り返す。

【0298】なお、本例の薄膜形成装置Sでは、カセット・ツー・カセット(C-to-C)方式を採用する。ここで、カセット・ツー・カセット(C-to-C)とは、作業者がカセットを各工程に取り付けると、ウエハが自動的に装置内を搬送処理され、再びカセットに戻って収容される方式をいう。スパッタリング工程も、これらの工程の一つである。

【0299】(実施例13)図33において、薄膜形成装置Sの第13の実施例について説明する。本例において、前記実施例と同様部材には同一符号を付して、その説明を省略する。図33に示す薄膜形成装置Sは同軸マグネトロン形の低温触媒スパッタリング装置である。

【0300】本例の薄膜形成装置Sは、スパッタリング室15内に、ターゲット4と、基板10と、ターゲット4と基板10との間に配設されたトラップ電極28と、トラップ電極28とターゲット4との間に配設された熱触媒体5と、シャッター7とを備える。本例の薄膜形成装置Sのその他の構成は、上記実施例1に係る薄膜形成装置Sと同様である。

【0301】本例のトラップ電極28は、円盤状体となり、図33に示すように、トラップが形成されている。このトラップは、一種の格子であり、円周に沿って運動する原子はトラップされるが、ターゲット4から基板10へ向けて直進するスパッタされた原子は通過するように構成されている。

【0302】本例の薄膜形成装置Sによれば、磁場によ

10

20

30

40

50



り電子のエネルギーを小さくすると共に電子のトラップ電極 28 により電子衝撃を除去することができる。その結果、プラスチックの上にも付着強度の良い膜が、何の変形もなく付けることができる。また、スパッタ温度を上昇させることにより寸法の狂いが生じるため、スパッタ温度を上昇させることができないオングストロームオーダーの超精密部品にも成膜することが可能である。

【0303】本例の薄膜形成装置 S の動作について説明する。基板 10 をセットした後、排気系 1 a を作動させ、スパッタリング室 15 内を排気する。スパッタリング室 15 内が所定真空度の  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Pa に達した後、スパッタリング室 15 内に水素ガスを導入して熱触媒体 5 を所定温度に加熱する。その後、アルゴンガスと水素ガスとの混合ガスを導入し、基板 10 へのスパッタを行う。

【0304】スパッタ時には、ターゲット 4 と基板 10 との間に配置された熱触媒体は、熱分解反応および触媒反応による活性化水素イオン  $H^*$  の生成および輻射熱を通じて、堆積種の基板上での泳動及び生成過程の薄膜中での拡散を促進し、バルクに近い結晶の薄膜形成を促進するという作用をする。

【0305】スパッタリングが完了した後、熱触媒体 5 の加熱を停止し、水素ガスおよびアルゴンガス供給を停止した後に窒素ガスを導入し、スパッタリング室 15 の真空を破り、基板 10 をスパッタリング室 15 外へ取り出す。その後、次にスパッタする基板 10 について、同様の手順を繰り返す。

【0306】（実施例 14）図 34 において、薄膜形成装置 S の第 14 の実施例について説明する。本例において、前記実施例と同様部材には同一符号を付して、その説明を省略する。図 34 に示す薄膜形成装置 S は基板／ターゲット間の距離を長距離とした低圧触媒スパッタリング装置である。

【0307】本例の薄膜形成装置 S は、チャンバ 1 内に、ターゲット 4 と、基板としてのウエハ 30 と、ターゲット 4 とウエハ 30 との間に配設された熱触媒体 5 と、シャッター 7 とを備える。本例の薄膜形成装置 S のその他の構成は、上記実施例 1 に係る薄膜形成装置 S と同様である。

【0308】本例のターゲット 4／ウエハ 30 間の距離  $D_1$  は、一般的なスパッタリング装置の約 4 倍に該当する 300 mm とされる。このように構成することにより、磁場分布と強度が改善され、スパッタ圧を  $2 \sim 3 \times 10^{-2}$  Pa まで低下させることができ、その結果ボトムカバレージを大幅に改善することができる。

【0309】本例の薄膜形成装置 S の動作について説明する。ウエハ 30 をセットした後、排気系 1 a を作動させ、チャンバ 1 内を排気する。チャンバ 1 内が所定の真空度  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Pa に達した後、水素ガスを導入して熱触媒体 5 および基板 10 を所定温度まで加熱す

る。その後、チャンバ 1 内にアルゴンガスと水素ガスとの混合ガスを導入し、ウエハ 30 へのスパッタを行う。

【0310】スパッタ時には、ターゲット 4 とウエハ 30 との間に配置された熱触媒体 5 は、熱分解反応および触媒反応による活性化水素イオン  $H^*$  の生成および輻射熱を通じて、堆積種の基板上での泳動及び生成過程の薄膜中での拡散を促進し、バルクに近い結晶の薄膜形成を促進するという作用をする。

【0311】スパッタリングが完了した後、熱触媒体 5 と基板 10 の加熱を停止してアルゴンガスおよび水素ガス供給を停止する。その後、窒素ガスを導入し、チャンバ 1 の真空を破り、ウエハ 30 をチャンバ 1 外へ取り出す。その後、次にスパッタするウエハ 30 について、同様の手順を繰り返す。

【0312】（実施例 15）図 35 において、薄膜形成装置 S の第 15 の実施例について説明する。本例において、前記実施例と同様部材には同一符号を付して、その説明を省略する。図 35 に示す薄膜形成装置 S は RF-DC 結合形バイアス触媒スパッタリング装置である。

【0313】本例の薄膜形成装置 S は、マグネトロン電極 32 と、高周波電源 9 c と、DC 電源 9 a とを備え、チャンバ 1 内に、ターゲット 4 と、基板としてのウエハ 30 と、ターゲット 4 とウエハ 30 との間に配設された熱触媒体 5 と、シャッター 7 とを備える。本例の薄膜形成装置 S のその他の構成は、上記実施例 1 に係る薄膜形成装置 S と同様である。

【0314】本例のマグネトロン電極 32 は、100 MHz の高周波電源 9 c と DC 電源 9 a で運転され、ウエハ 30 には、13.56 MHz の RF バイアスが印加される。本例の薄膜形成装置 S は、100 MHz 高周波電源 9 c と DC 電源 9 a の両方でスパッタのコントロールをすることができるという利点がある。例えば、100 MHz 高周波電源 9 c を一定電力にして主としてプラズマを作り、DC 電源 9 a でターゲット電流を制御して、主としてスパッタ速度を制御することができる。このように、本例の薄膜形成装置 S によれば、ターゲットの電流とプラズマ密度を別に制御することができるので、設定できる条件の範囲が広がるという効果を奏する。

【0315】本例の薄膜形成装置 S の動作について説明する。ウエハ 30 をセットした後、排気系 1 a を作動させ、チャンバ 1 内を排気する。チャンバ 1 内が所定の真空度  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Pa に達した後、水素ガスを導入して熱触媒体 5 を所定温度まで加熱する。その後、チャンバ 1 内にアルゴンガスと水素ガスとの混合ガスを導入し、ウエハ 30 へのスパッタを行う。

【0316】スパッタ時には、ターゲット 4 とウエハ 30 との間に配置された熱触媒体 5 は、熱分解反応および触媒反応による活性化水素イオン  $H^*$  の生成および輻射熱を通じて、堆積種のウエハ上での泳動及び生成過程の薄膜中での拡散を促進し、バルクに近い結晶の薄膜形成

10

20

30

40

50

を促進するという作用をする。

【0317】スパッタリングが完了した後、熱触媒体5と基板10の加熱を停止してアルゴンガスおよび水素ガス供給を停止する。その後、窒素ガスを導入し、チャンバ1の真空を破り、ウエハ30をチャンバ1外へ取り出す。その後、次にスパッタするウエハ30について、同様の手順を繰り返す。

【0318】(実施例16)図36において、薄膜形成装置Sの第16の実施例について説明する。本例において、前記実施例と同様部材には同一符号を付して、その説明を省略する。図36に示す薄膜形成装置Sは高密度触媒スパッタリング装置の一種のECR触媒スパッタリング装置である。

【0319】本例の薄膜形成装置SはECR放電を触媒スパッタリングに適用した例であり、プラズマを作る部屋である空洞共振器38と、空洞共振器38の周囲を囲むように設けられた磁気コイル36と、空洞共振器38にマイクロ波を導入するための方形導波管34およびマイクロ波は導入窓35と、筒状体のターゲット4と、基板10と、基板ホルダ20と、ターゲット4と基板10との間に配設された熱触媒体5と、シャッター7とを備える。本例の薄膜形成装置Sのその他の構成は、上記実施例1に係る薄膜形成装置Sと同様である。

【0320】本例の薄膜形成装置Sは、ECR放電を触媒スパッタリングに適用する装置である。ECR放電は、空洞共振器38に2.45GHzのマイクロ波を送り込み放電を起こすものである。空洞共振器38の軸方向、すなわち図36の上下方向には、磁場が印加されており、電子は磁力線の軸の周りを回転する電界により回転しながら加速される。この回転周波数とマイクロ波の周波数を最適磁束密度により一致させて共振させ、マイクロ波のエネルギーを効率よく電子に吸収させてプラズマを作る。ECR放電によれば、冷陰極且つ高真空中でプラズマを作ることができる。

【0321】本例の薄膜形成装置Sでは、ECRプラズマの近くにおいたターゲット4に負電圧を印加して触媒スパッタリングを行うものである。本例の薄膜形成装置Sによれば、高密度のECRプラズマ中で、かつ低い放電圧力下で効率よく触媒スパッタリングをすることができる。

【0322】本例の薄膜形成装置Sの動作について説明する。基板10をセットした後、不図示の排気系を作動させ、不図示のチャンバの内部を排気する。チャンバ内が所定の真空度に達した後、方形導波管34からマイクロ波を導入し、磁気コイル36に電流を流し、空洞共振器38中にプラズマを発生させる。同時に水素ガスを導入して熱触媒体5および基板10を所定温度に加熱し、チャンバ内にアルゴンガスと水素ガスとの混合ガスを導入し、基板10へのスパッタを行う。

【0323】スパッタ時には、ターゲット4と基板10

との間に配置された熱触媒体5は、熱分解反応および触媒反応による活性化水素イオン $H^*$ の生成および輻射熱を通じて、堆積種の基板上での泳動及び生成過程の薄膜中での拡散を促進し、バルクに近い結晶の薄膜形成を促進するという作用をする。

【0324】スパッタリングが完了した後、マイクロ波導入の停止および熱触媒体5と基板10の加熱を停止してアルゴンガスおよび水素ガス供給を停止する。その後、窒素ガスを導入し、チャンバの真空を破り、基板10をチャンバ外へ取り出す。その後、次にスパッタする基板10について、同様の手順を繰り返す。

【0325】(実施例17)図37において、薄膜形成装置Sの第17の実施例について説明する。本例において、前記実施例と同様部材には同一符号を付して、その説明を省略する。図37に示す薄膜形成装置Sは対向ターゲット触媒スパッタリング装置である。

【0326】本例の薄膜形成装置Sは、平行に対向して設けられた2つのターゲット4、4と、2つのターゲット4、4の一方の端部側にターゲット4、4に垂直に設けられた基板10と、ターゲット4、4の上または下に配置された永久磁石12と、ターゲット4および永久磁石12を囲むように設けられたアノード40と、ターゲット4と基板10との間に配設された熱触媒体5と、シャッター7とを備える。本例の薄膜形成装置Sのその他の構成は、上記実施例1に係る薄膜形成装置Sと同様である。

【0327】本例の薄膜形成装置Sでは、イオン衝撃によりターゲットから放出された電子は、磁力線 $B_0$ の間に閉じこめられ、高密度プラズマを発生する。この装置は、基板4をプラズマの外におくことができ、低い圧力でスパッタを行うことができるという特徴を有する。

【0328】本例の薄膜形成装置Sの動作について説明する。基板10をセットした後、不図示の排気系を作動させ、不図示のチャンバの内部を排気する。チャンバ内が所定の真空度 $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Paに達した後、水素ガスを導入して熱触媒体5を所定温度まで加熱する。チャンバ内にアルゴンガスと水素ガスとの混合ガスを導入し、基板10へのスパッタを行う。

【0329】スパッタ時には、ターゲット4、4と基板10との間に配置された熱触媒体5は、熱分解反応および触媒反応による活性化水素イオン $H^*$ の生成および輻射熱を通じて、堆積種の基板上での泳動及び生成過程の薄膜中での拡散を促進し、バルクに近い結晶の薄膜形成を促進するという作用をする。

【0330】スパッタリングが完了した後、高密度プラズマを停止し、熱触媒体5と基板10の加熱を停止してアルゴンガスおよび水素ガス供給を停止する。その後、窒素ガスを導入し、チャンバの真空を破り、基板10をチャンバ外へ取り出す。その後、次にスパッタする基板10について、同様の手順を繰り返す。

【0331】(具体的実施例1) 具体的な実施例1として、トップゲート型ポリシリコンCMOSTFT製法の実施例を示す。トップゲート型ポリシリコンCMOSTFTを作製するため、図38に示すように、先ず、絶縁性の基板10上の少なくともTFT形成領域に、触媒スパッタリング法により、熱触媒体を加熱して触媒作用が可能な状態にしておき、図18に示すガス導入形態で、保護膜用の窒化シリコン膜211及び酸化シリコン膜212、ポリシリコン膜213、ゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜214を成膜する。

【0332】基板10の材質は、TFT形成過程での基板温度により選択される。触媒スパッタリング法を採用した場合、ポリシリコン膜や絶縁膜形成過程における基板温度は、200～550℃程度の比較的低温に維持される。このため、TFT形成装置において基板温度がほうけい酸ガラスやアルミノけい酸ガラス等のガラス基板を用いることができる場合は、ほうけい酸ガラス基板やアルミノけい酸ガラス基板を使用できる。このときに、コスト面から基板を大きめにすることが可能であり、例えば、500mm×600mmの大きさで、0.5～1.1mm厚さとされる。

【0333】なお、TFT形成過程において、基板温度が800～1000℃程度の比較的高温となる場合は、石英ガラス、結晶化ガラス等の耐熱性ガラス基板を用いる。耐熱性ガラス基板は、例えば、一般的なシリコンウェハと同様のオリエンテーション・フラット(オリフラ)を付けた直径15cm～30cmの大きさで、700～800μm厚さとされる。

【0334】次に、第1工程～第13工程からなるトップゲート型ポリシリコンCMOSTFTの作製工程について説明する。本例の薄膜形成装置は、相互に扉で仕切られた第1～第4のチャンバを備える。第1～第4のチャンバは、順次隣接して線状に並ぶように配置され、基板10が第1～第4のチャンバ内を順に通過可能に形成される。なお、中央にセパレーション室27が形成され、その周囲に放射状に第1～第4のチャンバが配置されるように構成しても良い。

【0335】まず、第1工程で、図18に示すガス導入形態により、第1のチャンバ内で窒化シリコン膜を成膜する。このとき、ターゲット4として、窒化シリコンからなるターゲット4を用いる。また、基板10は、所定温度(200～550℃)まで加熱する。本例では、窒化シリコン膜211を、50～200(nm)の厚さに形成する。

【0336】上記保護膜用の窒化シリコン膜211は、基板10としてほうけい酸またはアルミノけい酸ガラス基板を用いた場合、基板10からのNaイオンをストップするために形成されるものであり、基板10として合成石英ガラスを使用した場合は不要である。

【0337】次に、基板10を、第2のチャンバに移送

し、第2工程で、図18に示すガス導入態様により、保護膜用の酸化シリコン膜212を形成する。本例では、酸化シリコン膜212を、50～100(nm)の厚さに形成する。次に、基板10を、第3のチャンバに移送し、第3工程で、図18に示すガス導入態様により、ポリシリコン膜213を形成する。

【0338】このとき、ターゲット4として、シリコンからなるターゲットを用いる。本例では、ポリシリコン膜213を、50～100(nm)の厚さに形成する。

10 【0339】一般に、低温(200～550℃)でシリコンをスパッタリングすると、アモルファスシリコン膜が形成されるが、本発明では、熱触媒体によりシリコン分子/原子に高いエネルギーが付与されるので、ポリシリコン膜が形成されることとなる。

【0340】ポリシリコン膜213が形成されたら、基板10を、第4のチャンバに移送し、第4工程として、ゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜214を成膜する。成膜後は、窒素ガスを導入してチャンバ1内の真空を破り、基板10を取り出す。こうして、絶縁基板10上に保護膜用の窒化シリコン膜および酸化シリコン膜、ポリシリコン膜、ゲート絶縁膜の酸化シリコン膜を連続成膜する。

【0341】なお、本例では、マルチチャンバを用いて化合物(窒化物、酸化物等)ターゲットによるリアクティブ・スパッタを行うように構成したが、シリコンからなるターゲットを用い、窒素、酸素等の反応性ガスをアルゴンに混合させてスパッタリングを行うように構成しても良い。このようにすると、シングルチャンバでスパッタリングを行うことができる。

30 【0342】次いで、上記ポリシリコン層をチャンネル領域とするMOSTFTの作製を行う。第5工程として、図39に示すように、NチャンネルMOSTFT用のチャンネル領域の不純物濃度を制御するために、PチャンネルMOSTFTを、フォトレジスト1でマスクし、P型不純物イオン(例えば、ボロンイオンB<sup>+</sup>)を、例えば、10keVで2～3×10<sup>11</sup> atoms/cm<sup>2</sup>のドーズ量で打ち込み、ポリシリコン層の導電型をP型化したシリコン層11とする。

【0343】次いで、第6工程として、図40に示すように、PチャンネルMOSTFT用のチャンネル領域の不純物濃度を制御するために、今度は、NチャンネルMOSTFTをフォトレジスト2でマスクし、N型不純物イオン(例えば、リンイオンP<sup>+</sup>)を、例えば、10keVで1～2×10<sup>11</sup> atoms/cm<sup>2</sup>のドーズ量で打ち込み、ポリシリコン層のN型化したシリコン層12とする。

【0344】次いで、第7工程では、図41に示すように、ゲート電極材料としての耐熱性の高いモリブデン/タンタル合金膜216を、触媒スパッタリング法で、例えば、厚さ400(nm)に堆積させる。

【0345】まず、チャンバ1内に基板10およびモリブデン／タンタルからなる合金ターゲット4を設置し、排気系1aを動作させてチャンバ1内を所定圧力になるまで排気するとともに、サセプタ2に内蔵されたヒータ2aを動作させて基板10を所定温度（200～550℃）まで加熱する。次いで、チャンバ1内に水素ガスを供給する。水素ガスは、熱触媒体5との接触により活性化されて、一部が活性化水素イオン $H^+$ となり、基板10の表面のクリーニングがなされる。

【0346】次に、モリブデン／タンタル合金膜216を形成する。水素ガスが供給されているチャンバ1内に、不活性ガスとしてのアルゴンガスを導入する。チャンバ1内では、イオン化されたアルゴンイオンおよび活性化水素イオンが、ターゲット4に衝突し、ターゲット4から薄膜原料であるモリブデン原子およびタンタル原子がスパッタされる。これらの原子は、熱触媒体5の近傍を通過する時に熱エネルギーが付与されながら基板10に到達し、基板10の一主面に、高品質のモリブデン／タンタル合金膜216が形成される。本例では、モリブデン／タンタル合金膜216が400（nm）形成される。

【0347】このとき、チャンバ1内でのアルゴンガスの割合を高めるために、マスフローコントローラーMを制御して、水素ガスの供給を成膜の途中で低減させ、モリブデン／タンタル合金膜216を高速で成膜するように構成してもよい。成膜後は、アルゴンガスをカットし、熱触媒体を問題ない温度まで冷却して、水素ガスの導入を停止する。その後、窒素ガスを導入してチャンバ1内の真空を破り、基板10を取り出す。

【0348】次いで、第8工程では、図42に示すように、フォトレジストr3を所定パターンに形成し、これをマスクにして、モリブデン／タンタル合金膜216をゲート電極217の形状にエッチングし、更に、フォトレジストr3を除去する。

【0349】次いで、第9工程では、図43に示すように、PチャンネルMOSTFT及びゲート電極217をフォトレジストr4でマスクし、N型不純物である、例えば、 $As^+$ イオンを、例えば、20～30keVで $1 \sim 2 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ のドーズ量でイオン注入し、フォトレジスト剥離後、 $N_2$ 中約1000℃で10秒～20秒間のRTA（Rapid Thermal Anneal）で活性化し、NチャンネルMOSTFTの $N^+$ 型ソース領域 $S_1$ 及びドレイン領域 $D_1$ をそれぞれ形成する。なお、このRTA処理は、PチャンネルMOSTFTの活性化と一緒にしても良い。

【0350】次いで、第10工程では、図44に示すように、NチャンネルMOSTFT及びゲート電極217をフォトレジストr5でマスクし、P型不純物である、例えば、 $B^+$ イオンを、例えば、10～20keVで $1 \sim 2 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ のドーズ量でイオン

注入し、フォトレジスト剥離後、 $N_2$ 中約1000℃で10秒～20秒間のRTA（Rapid Thermal Anneal）で活性化し、PチャンネルMOSTFTの $P^+$ 型ソース領域 $S_2$ 及びドレイン領域 $D_2$ を、それぞれ形成する。

【0351】次いで、第11工程では、図45に示すように、全面に本発明の触媒スパッタリング法によって、酸化シリコン膜219を、例えば50～100（nm）厚、リンシリケートガラス（PSG）膜220を、例えば200～300（nm）厚、窒化シリコン膜221を100～200（nm）厚に成膜する。

【0352】次いで、第12工程では、図46に示すように、絶縁膜の所定位置にコンタクト窓開けを行い、各ホールを含む全面にアルミニウムなどの電極材料を、触媒スパッタリング法により、150℃で1μmの厚みに堆積し、これをパターンエッチングして、PチャンネルMOSTFT及びNチャンネルMOSTFTの、それぞれのソース又はドレイン電極S又はDとゲート取出し電極又は配線Gを形成し、フォーミングガス（ $N_2 + H_2$ ）中400℃1hでシンター処理してオーミックコンタクトと表面準位を改善し、各MOSTFTを完成する。

【0353】（具体的実施例2）さらに、具体的な実施例2として、ボトムゲート型ポリシリコンCMOSTFT製法の実施例について説明する。ボトムゲート型ポリシリコンCMOSTFTを作製するため、触媒スパッタリング法により、基板の少なくともTFT形成領域に、耐熱性の高いモリブデン／タンタル合金のスパッタ膜（300～400（nm）厚）を形成し、ボトムゲート電極を形成する。ボトムゲート電極には、汎用フォトリソグラフィ及びエッチング技術により、20～45度のテーパエッチングを施す。

【0354】次に、触媒スパッタリング法により、熱触媒体を加熱して触媒作用が可能な状態にしておき、保護膜用の窒化シリコン膜及びゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜、ポリシリコン膜、保護膜用の酸化シリコン膜を成膜する。基板10の材質、大きさ等は、上記具体的実施例1と同様の基準により選択される。

【0355】上記ボトムゲート型ポリシリコンCMOSTFTの作製工程についてさらに詳細に説明する。まず、第1工程で、基板10の少なくともTFT領域に、モリブデン／タンタル合金のスパッタ膜300～400（nm）を形成する。

【0356】まず、チャンバ1内に基板10およびモリブデン／タンタルからなる合金ターゲット4を設置し、排気系1aを動作させてチャンバ1内を所定圧力 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$ になるまで排気するとともに、サセプタ2に内蔵されたヒータ2aを動作させて基板10を所定温度（200～550℃）まで加熱する。次いで、チャンバ1内に水素ガスを供給する。水素ガスは、熱触

媒体5との接触により活性化されて、一部が活性化水素イオン $H^+$ となり、基板10の表面のクリーニングがなされる。

【0357】次に、厚さ300～400 (nm) のモリブデン／タンタル合金膜216を、上記具体的実施例1の第7工程と同様の手順により成膜する。その後、汎用フォトリソグラフィ及びエッチング技術により、20～45度のテーパエッチングを施し、ボトムゲート電極を形成する。

【0358】次いで、第2工程～第6工程で、第1～第4チャンバを備えるマルチチャンバ1内において、図18に示すガス導入態様により、保護膜用の窒化シリコン膜及びゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜、ポリシリコン膜、保護膜用の酸化シリコン膜を成膜する。

【0359】第2工程では、排気系1aを動作させてマルチチャンバ1内を所定圧力 $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Paまで排気するとともに、サセプタ2に内蔵されたヒータ2aを動作させて、基板10を所定温度200～550℃まで加熱する。

【0360】次いで、第3工程で、図18に示すガス導入形態により、第1のチャンバ内で50～100 (nm) の厚さの保護膜用の窒化シリコン膜を成膜する。このとき、ターゲット4として、窒化シリコンからなるターゲット4を用いる。

【0361】次に、基板10を、第2のチャンバに移送し、第4工程では、図18に示すガス導入態様により、50～100 (nm) の厚さのボトムゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜212を形成する。

【0362】次に、基板10を、第3のチャンバに移送し、第5工程では、図18に示すガス導入態様により、シリコンからなるターゲットを用い、50～100 (nm) の厚さのポリシリコン膜213を形成する。

【0363】次に、基板10を、第4のチャンバに移送し、第6工程として、保護膜用の酸化シリコン膜を成膜する。成膜後は、窒素ガスを導入してチャンバ1内の真空を破り、基板10を取り出す。

【0364】こうして、絶縁基板10上に保護膜の窒化シリコン膜およびボトムゲート絶縁膜の酸化シリコン膜、ポリシリコン膜、保護膜の酸化シリコン膜を成膜する。次いで、前記具体的実施例1と同様な方法で、ポリシリコン層をチャンネル、ソース、ドレイン領域とするMOSTFTの作製を行う。

【0365】(具体的実施例3) 具体的な実施例3として、デュアルゲート型ポリシリコンCMOSTFT製法の実施例について説明する。デュアルゲート型ポリシリコンCMOSTFTは、基板上の少なくともTFT作製領域に、耐熱性の高いモリブデン／タンタル合金のスパッタ膜を300～400 (nm) 厚程度形成し、ボトムゲート電極を形成する。ボトムゲート電極には、汎用フォトリソグラフィ及びエッチング技術により、20～4

5度のテーパエッチングを施す。

【0366】次に、触媒スパッタリング法により、保護膜用の窒化シリコン膜及びボトムゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜、ポリシリコン膜、トップゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜及び窒化シリコン膜を成膜する。基板10の材質、大きさ等は、上記具体的実施例1と同様の基準により選択される。

【0367】次に、デュアルゲート型ポリシリコンCMOSTFTの作製工程について説明する。まず、第1工程で、基板10の少なくともTFT領域に、上記具体的実施例1の第7工程と同様の手順により、モリブデン／タンタル合金のスパッタ膜300～400 (nm) を形成する。そして汎用フォトリソグラフィ及びエッチング技術により、20～45度のテーパエッチングを施し、ボトムゲート電極を形成する。

【0368】次いで、第2工程乃至第6工程で、上記具体的実施例2の第2工程乃至第6工程と同様の手順により、基板10上に保護膜用の窒化シリコン膜(50～100 (nm))、ボトムゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜(50～100 (nm))、ポリシリコン膜(50～100 (nm))、トップゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜(50～100 (nm))を成膜する。

【0369】次いで、第7工程として、上記トップゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜に、上記具体的実施例1の第7工程と同様の手順により、上記モリブデン／タンタル合金の触媒スパッタ膜を形成して、汎用フォトリソグラフィ及びエッチング技術によりトップゲート電極を形成する。次いで、前記具体的実施例1と同様な方法で、ポリシリコン層をチャンネル、ソース、ドレイン領域とするMOSTFTの作製を行う。

【0370】(具体的実施例4) 具体的な実施例4として、トップゲート型単結晶シリコンCMOSTFT製法の実施例を示す。トップゲート型単結晶シリコンCMOSTFTを作製するため、基板10の少なくともTFT形成領域に適当な形状、寸法の段差を形成し、触媒スパッタリング法により半導体膜(単結晶シリコン膜)とゲート絶縁膜(酸化シリコン膜)を成膜させて、段差をシードにグラフォエピタキシャル成長させる。基板10の材質、大きさ等は、上記具体的実施例1と同様の基準により選択される。

【0371】次に、第1工程～第13工程からなるトップゲート型単結晶シリコンCMOSTFTの作製工程について説明する。まず、第1工程で、図47に示すように、基板10の一主面に、フォトレジスト $r_1$ を所定パターンに形成し、これをマスクとして、例えば、四フッ化炭素( $CF_4$ )プラズマの $F^+$ イオンを照射し、リアクティブイオンエッチング(RIE)によって、基板10に段差10aを複数個形成する。この場合、段差210aは、後述する単結晶シリコンのグラフォエピタキシャル成長時のシードとなるものであって、例えば、深さ

d 100~300nm、幅w5.0~10.0 $\mu$ mに形成される。

【0372】次いで、第2工程で、図48に示すように、基板10上に単結晶シリコン膜を形成する。単結晶シリコン膜は、シリコンからなるターゲット4を用い、図10に示すガス導入態様により、上述の実施例1のポリシリコン膜形成の場合と同様の手順により形成する。このときに、段差210aをシードにグラフォエピタキシャル成長させて、単結晶シリコン膜222を数 $\mu$ m~0.005 $\mu$ m（例えば50~100nm）の厚みに、エピタキシャル成長させる。

【0373】基板10上に堆積した単結晶シリコン膜222は、エピタキシャル成長したものであるが、これは、グラフォエピタキシーと称される公知の現象によるものを、触媒スパッタリングに適用したものである。上記段差210aの形状を種々に変えることによって、成長層の結晶方位を制御することができる。

【0374】単結晶シリコン膜222が形成されたら、図49に示すように、第3工程として、図14に示すガス導入態様により、実施例1に示す手順でゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜223を成膜する。

【0375】こうして、触媒スパッタリングとグラフォエピタキシーによって、基板10上に単結晶シリコン膜222を堆積させる。次いで、単結晶シリコン膜をチャンネル領域とするMOSTFTの作製を行う。

【0376】第4工程として、図50に示すように、NチャンネルMOSTFT用のチャンネル領域の不純物濃度を制御するために、PチャンネルMOSTFTをフォトレジスト2でマスクし、P型不純物イオン（例えば、ボロンイオン $B^+$ ）を、例えば、10~20keVで $2\sim3\times10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>のドーズ量で打ち込み、単結晶シリコン膜の導電型をP型化したシリコン層11とする。

【0377】次いで、第5工程として、図51に示すように、PチャンネルMOSTFT用のチャンネル領域の不純物濃度を制御するために、今度は、NチャンネルMOSTFTをフォトレジスト3でマスクし、N型不純物イオン（例えば、リンイオン $P^+$ ）を、例えば、10~20keVで $1\sim2\times10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>のドーズ量で打ち込み、単結晶シリコン膜のN型化したシリコン層12とする。

【0378】次いで、第6工程で、図52に示すように、上記具体的実施例1の第7工程と同様の手順により、ゲート電極材料としてのモリブデン/タンタル合金膜224を、厚さ400（nm）に堆積させる。

【0379】次いで、第7工程では、図53に示すように、フォトレジスト4を所定パターンに形成し、これをマスクにして、モリブデン/タンタル合金膜224をゲート電極225の形状にパターンエッチングし、フォトレジスト4を除去する。

【0380】次いで、第8工程では、図54に示すように、PチャンネルMOSTFT及びゲート電極225をフォトレジスト5でマスクし、N型不純物である、例えば、 $As^+$ イオンを、例えば、20~30keVで $1\sim2\times10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup>のドーズ量でイオン注入しフォトレジスト除去後に、 $N_2$ 中約1000℃で約20秒間のRTA（Rapid Thermal Anneal）で活性化し、NチャンネルMOSTFTの $N^+$ 型ソース領域 $S_1$ 及びドレイン領域 $D_1$ をそれぞれ形成する。

【0381】次いで、第9工程では、図55に示すように、NチャンネルMOSTFT及びゲート電極225をフォトレジスト6でマスクし、P型不純物である、例えば、 $B^+$ イオンを、例えば、10~20keVで $1\sim2\times10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup>のドーズ量でイオン注入しフォトレジスト除去後に、 $N_2$ 中約1000℃で約20秒間のRTA（Rapid Thermal Anneal）で活性化し、PチャンネルMOSTFTの $P^+$ 型ソース領域 $S_2$ 及びドレイン領域 $D_2$ をそれぞれ形成する。なお、このRTA処理はNチャンネルMOSTFTの活性化と一緒にしてもよい。

【0382】次いで、第10工程では、図56に示すように、全面に本発明の触媒スパッタリング法によって、酸化シリコン膜227を、例えば50~100（nm）厚、リンシリケートガラス（PSG）膜228を、例えば200~300（nm）厚、窒化シリコン膜229を、例えば、150~200（nm）厚に成膜する。このとき、酸化シリコン膜227は、図14に示すガス導入態様により、上記実施例1の手順で成膜する。また、PSG膜228は、PSGからなるターゲット4を用い、図10に示すガス導入態様により、上記実施例1の手順で成膜する。窒化シリコン膜229は、図12に示すガス導入態様により、上記実施例1の手順で成膜する。

【0383】次いで、第11工程では、図57に示すように、絶縁膜の所定位置にコンタクト窓開けを行い、各ホールを含む全面に、アルミニウムなどの電極材料を本発明の触媒スパッタリング法等によって150℃で1 $\mu$ mの厚みに堆積し、これをパターンエッチングして、PチャンネルMOSTFT及びNチャンネルMOSTFTの、それぞれのソース又はドレイン電極S又はDとゲート取出し電極又は配線Gを形成し、フォーミングガス（ $N_2 + H_2$ ）中400℃1hでシンター処理してオーミックコンタクトと表面準位を改善し、各MOSTFTを完成する。

【0384】（具体的実施例5）具体的な実施例5として、ボトムゲート型単結晶シリコンCMOSTFT製法の実施例を示す。ボトムゲート型単結晶シリコンCMOSTFTを作製するため、基板の少なくともTFT形成領域に、本発明の触媒スパッタリング法により、耐熱性

の高いモリブデン／タンタル合金のスパッタ膜（300～400（nm）厚）を形成し、ボトムゲート電極を形成する。ボトムゲート電極には、汎用フォトリソグラフィ及びエッチング技術により、20～45度のテーパエッチングを施す。

【0385】また、基板の少なくともTFT形成領域に適当な形状、寸法の段差を形成し、触媒スパッタリング法により、熱触媒体を加熱して触媒作用が可能な状態にしておき、半導体膜（ポリシリコン膜、アモルファスシリコン膜等）とゲート絶縁膜を連続成膜させて、段差をシードにグラフォエピタキシャル成長させて、単結晶シリコン膜を成膜させる。基板10の材質、大きさ等は、上記具体的実施例1と同様の基準により選択される。

【0386】上記ボトムゲート型単結晶シリコンCMOSTFTの作製工程について、さらに詳細に説明する。まず、第1工程で、基板10の少なくともTFT領域に、上記具体的実施例1の第7工程と同様の手順により、モリブデン／タンタル合金のスパッタ膜300～400（nm）を形成する。そして、汎用フォトリソグラフィ及びエッチング技術により、20～45度のテーパエッチングを施し、ボトムゲート電極を形成する。

【0387】次いで、図12に示すガス導入態様により、上述の実施例1と同様の手順で、50～200（nm）厚さの保護膜用の窒化シリコン膜を形成する。次いで、図14に示すガス導入態様により、上述の実施例1と同様の手順で、50～100（nm）厚さのボトムゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜を形成する。

【0388】次いで、基板10の一主面に、フォトレジストを所定パターンに形成し、これをマスクとして、例えば、 $CF_4$  プラズマの $F^+$  イオンを照射し、リアクティブイオンエッチング（RIE）によって、基板10に深さd50～200nm、幅w2～3 $\mu m$ の段差10aを複数個形成する。

【0389】フォトレジストの除去後に、本発明の触媒スパッタリング法により、基板10上に単結晶シリコン膜を成膜する。単結晶シリコン膜は、シリコンからなるターゲット4を用い、図10に示すガス導入態様により、上述の実施例1のポリシリコン膜形成の場合と同様の手順により形成する。このときに、段差10aをシードにグラフォエピタキシャル成長させて、単結晶シリコン膜を数 $\mu m \sim 0.005 \mu m$ （例えば50～100nm）の厚みに、エピタキシャル成長させる。単結晶シリコン膜が形成されたら、図14に示すガス導入態様により、実施例1に示す手順で保護膜用の酸化シリコン膜を成膜する。

【0390】こうして、触媒スパッタリング法とグラフォエピタキシーによって、基板10上に単結晶シリコン膜を堆積させる。次いで、前記具体的実施例4と同様な方法で、単結晶シリコン膜をチャンネル、ソース、ドレイン領域とするMOSTFTの作製を行う。

【0391】なお、本例ではボトムゲート電極を作製しているため、MOSTFTの作製において、具体的実施例4の第6工程で行うゲート電極層の形成と、第7工程で行うゲート電極形状の形成は、不要となる。

【0392】（具体的実施例6）具体的な実施例6として、デュアルゲート型単結晶シリコンCMOSTFT製法の実施例について説明する。デュアルゲート型単結晶シリコンCMOSTFTは、基板10上の少なくともTFT作製領域に、モリブデン／タンタル合金のスパッタ膜を300～400（nm）厚程度形成し、ボトムゲート電極を形成する。

【0393】ボトムゲート電極には、汎用フォトリソグラフィ及びエッチング技術により、20～45度のテーパエッチングを施す。さらに、基板10の少なくともTFT形成領域に、適当な形状、寸法の段差を形成し、触媒スパッタリング法により、熱触媒体を加熱して触媒作用が可能な状態にしておき、半導体膜（ポリシリコン膜、アモルファスシリコン膜等）とゲート絶縁膜を成膜させて、段差をシードにグラフォエピタキシャル成長させて単結晶シリコン膜を形成する。このように、少なくとも、ポリシリコン膜とゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜とを成膜するときには、連続成膜するものとする。基板10の材質、大きさ等は、上記具体的実施例1と同様の基準により選択される。

【0394】上記デュアルゲート型単結晶シリコンCMOSTFTの作製工程について、さらに詳細に説明する。第1工程で、基板10の少なくともTFT領域に、上記具体的実施例1の第7工程と同様の手順により、モリブデン／タンタル合金のスパッタ膜を300～400（nm）形成する。そして、汎用フォトリソグラフィ及びエッチング技術により、20～45度のテーパエッチングを施し、ボトムゲート電極を形成する。

【0395】次いで、第2工程で、図12に示すガス導入態様により、上述の実施例1に示す手順で50～200（nm）厚さの保護膜用の窒化シリコン膜を形成する。

【0396】次いで、第3工程では、図14に示すガス導入態様により、実施例1に示す手順で50～100（nm）厚さのゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜を成膜する。次いで、基板10の一主面に、フォトレジストを所定パターンに形成し、これをマスクとして、例えば、四フッ化炭素（ $CF_4$ ）プラズマの $F^+$  イオンを照射し、リアクティブイオンエッチング（RIE）によって、基板10に深さd50～100nm、幅w2～3 $\mu m$ の段差10aを複数個形成する。

【0397】フォトレジストの除去後に、本発明の触媒スパッタリング法により、基板10上に単結晶シリコン膜を成膜する。単結晶シリコン膜は、シリコンからなるターゲット4を用い、図10に示すガス導入態様により、上述の実施例1のポリシリコン膜形成の場合と同様

の手順により形成する。このときに、段差10aをシードにグラフォエピタキシャル成長させて、単結晶シリコン膜を数 $\mu\text{m}$ ~0.005 $\mu\text{m}$ （例えば50~100nm）の厚みに、エピタキシャル成長させる。単結晶シリコン膜が形成されたら、図14に示すガス導入態様により、実施例1に示す手順で保護膜用の酸化シリコン膜を成膜する。

【0398】単結晶シリコン膜が形成されたら、連続して触媒スパッタリング法により、図14に示すガス導入態様により実施例1に示す手順で、トップゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜を成膜する。

【0399】次いで、上記絶縁膜用の酸化シリコン膜或いは窒化シリコン膜に、本発明の触媒スパッタリング法により、上記具体的実施例1の第7工程と同様の手順で、モリブデン／タンタル合金のスパッタ膜を形成して、汎用フォトリソグラフィ及びエッチング技術によりトップゲート電極を形成する。

【0400】こうして、触媒スパッタリング法とグラフォエピタキシーによって、基板10上に単結晶シリコン膜を堆積させる。次いで、前記具体的実施例4と同様な方法で、単結晶シリコン膜をチャンネル、ソース、ドレイン領域とするMOSTFTの作製を行う。

【0401】（具体的実施例7）具体的な実施例7として、単結晶シリコン膜をヘテロエピタキシャル成長により形成して得た、トップゲート型単結晶シリコンCMOSTFT製法の実施例を示す。本例のトップゲート型単結晶シリコンCMOSTFTを作製するため、基板10の少なくともTFT形成領域に、触媒スパッタリング法により、単結晶半導体（単結晶シリコン等）と格子整合の良い物質層（結晶性サファイア膜等）を形成し、半導体膜（ポリシリコン膜、アモルファスシリコン膜等）とゲート絶縁膜を成膜させて、前記格子整合の良い物質をシードにヘテロエピタキシャル成長させる。基板10の材質、大きさ等は、上記具体的実施例1と同様の基準により選択される。

【0402】上記、第1工程~第13工程からなるトップゲート型単結晶シリコンCMOSTFTの作製工程について、さらに詳細に説明する。まず、第1工程で、本発明の触媒スパッタリング法により、図12に示すガス導入態様で、上述の実施例1に示す手順により、50~200（nm）厚さの保護膜用の窒化シリコン膜を形成する。次いで、第2工程で、本発明の触媒スパッタリング法により、結晶性サファイア薄膜（厚さ5~200（nm））250を形成する。結晶性サファイア薄膜250は、単結晶サファイアをターゲット4とし、図14に示すガス導入態様により、上述の実施例1の酸化シリコンを成膜する場合と同様の手順で作製する。

【0403】次いで、第3工程で、単結晶シリコン膜222を形成する。単結晶シリコン膜222は、シリコンからなるターゲット4を用い、図10に示すガス導入態

様により、上述の実施例1のポリシリコン膜形成の場合と同様の手順により形成する。このときに、図59に示すように、結晶性サファイア薄膜250上に、全面に単結晶シリコン膜222を、0.005 $\mu\text{m}$ ~数 $\mu\text{m}$ （例えば、50~100nm）の厚みに、エピタキシャル成長させる。

【0404】このようにして、シリコンは、結晶性サファイア薄膜250をシード（種）としてヘテロエピタキシャル成長し、厚さ、例えば、50~100nm程度の単結晶シリコン膜222として析出する。この場合、サファイアは、単結晶シリコンと格子定数が殆ど同じであるので、シリコンは、結晶性サファイア薄膜250上にエピタキシー成長する。

【0405】単結晶シリコン膜22が形成されたら、図60に示すように、第4工程として、図14に示すガス導入態様により、実施例1に示す手順でゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜223を成膜する。

【0406】こうして、触媒スパッタリング法とヘテロエピタキシーによって、基板10上に単結晶シリコン膜222を堆積させる。次いで、単結晶シリコン膜をチャンネル領域とするMOSTFTの作製を行う。

【0407】第5工程として、図61に示すように、NチャンネルMOSTFT用のチャンネル領域の不純物濃度を制御するために、PチャンネルMOSTFTをフォトレジストr1でマスクし、P型不純物イオン（例えば、ボロンイオン $\text{B}^+$ ）を、例えば、10~20keVで $2\sim3\times10^{11}\text{ atoms/cm}^2$ のドーズ量で打ち込み、単結晶シリコン膜の導電型をP型化したシリコン層11とする。

【0408】次いで、第6工程として、図62に示すように、PチャンネルMOSTFT用のチャンネル領域の不純物濃度を制御するために、今度は、NチャンネルMOSTFTをフォトレジストr2でマスクし、N型不純物イオン（例えば、リンイオン $\text{P}^+$ ）を、例えば、10~20keVで $1\sim2\times10^{11}\text{ atoms/cm}^2$ のドーズ量で打ち込み、単結晶シリコン膜のN型化したシリコン層12とする。

【0409】次いで、第7工程では、図63に示すように、ゲート電極材料としてのモリブデン／タンタル合金膜224を、本発明の触媒スパッタリング法によって、上記具体的実施例1の第7工程と同様の手順で、厚さ400（nm）に堆積させる。

【0410】次いで、第8工程では、図64に示すように、フォトレジストr3を所定パターンに形成し、これをマスクにして、モリブデン／タンタル合金膜224をゲート電極225の形状にパターンエッチングし、フォトレジストr3を除去する。

【0411】次いで、第9工程では、図65に示すように、PチャンネルMOSTFT及びゲート電極25をフォトレジストr4でマスクし、N型不純物である、例え



ば、 $As^+$  イオンを、例えば、 $20 \sim 30 \text{ keV}$  で  $1 \sim 2 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$  のドーズ量でイオン注入しフォトレジスト除去後に、 $N_2$  中約  $1000^\circ\text{C}$  で約 20 秒間の RTA (Rapid Thermal Anneal) で活性化し、N チャンネル MOSTFT の  $N^+$  型ソース領域  $S_1$  及びドレイン領域  $D_1$  をそれぞれ形成する。

【0412】次いで、第 10 工程では、図 66 に示すように、N チャンネル MOSTFT 及びゲート電極 225 をフォトレジスト r5 でマスクし、P 型不純物である、例えば、 $B^+$  イオンを、例えば、 $10 \sim 20 \text{ keV}$  で  $1 \sim 2 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$  のドーズ量でイオン注入しフォトレジスト除去後に、 $N_2$  中約  $1000^\circ\text{C}$  で約 20 秒間の RTA (Rapid Thermal Anneal) で活性化し、P チャンネル MOSTFT の  $P^+$  型ソース領域  $S_2$  及びドレイン領域  $D_2$  をそれぞれ形成する。なお、この RTA 処理は N チャンネル MOSTFT の活性化を一緒にしてもよい。

【0413】次いで、第 11 工程では、図 67 に示すように、本発明の触媒スパッタリング法により全面、酸化シリコン膜 227 を、例えば  $50 \sim 100 \text{ (nm)}$  厚、リンシリケートガラス (PSG) 膜 228 を、例えば  $200 \sim 300 \text{ (nm)}$  厚、窒化シリコン膜 229 を、例えば、 $150 \sim 200 \text{ (nm)}$  厚に成膜する。

【0414】次いで、第 12 工程では、図 68 に示すように、絶縁膜の所定位置にコンタクト窓開けを行い、各ホールを含む全面に、アルミニウムなどの電極材料を本発明の触媒スパッタリング法等によって  $150^\circ\text{C}$  で  $1 \mu\text{m}$  の厚みに堆積し、これをパターニングして、P チャンネル MOSTFT 及び N チャンネル MOSTFT の、それぞれのソース又はドレイン電極  $S$  又は  $D$  とゲート取出し電極又は配線  $G$  を形成し、フォーミングガス ( $N_2 + H_2$ ) 中  $400^\circ\text{C}$  1 h でシンター処理してオーミックコンタクトと表面準位を改善し、各 MOSTFT を完成する。

【0415】(具体的実施例 8) 具体的な実施例 8 として、単結晶半導体膜をヘテロエピタキシャル成長により形成して得た、ボトムゲート型単結晶シリコン CMOS TFT 製法の実施例を示す。ボトムゲート型単結晶シリコン CMOS TFT を作製するため、基板 10 の少なくとも TFT 形成領域に、モリブデン/タンタル合金のスパッタ膜 ( $300 \sim 400 \text{ (nm)}$  厚) を形成し、ボトムゲート電極を形成する。ボトムゲート電極には、汎用フォトリソグラフィ及びエッチング技術により、 $20 \sim 45$  度のテーパエッチングを施す。

【0416】また、基板 10 の少なくとも TFT 形成領域に、触媒スパッタリング法により、熱触媒体を加熱して触媒作用が可能な状態にしておき、単結晶半導体 (単結晶シリコン等) と格子整合の良い物質層 (結晶性サファイア膜等) を形成し、半導体膜 (ポリシリコン膜、ア

モルファスシリコン膜等) とゲート絶縁膜を成膜させて、前記格子整合の良い物質をシードにヘテロエピタキシャル成長させて単結晶半導体を形成する。このように、少なくとも、ポリシリコン膜とゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜とを成膜するときには、連続成膜するものとする。基板 10 の材質、大きさ等は、上記具体的実施例 1 と同様の基準により選択される。

【0417】次に、ボトムゲート型単結晶シリコン CMOS TFT を作製する場合について、単結晶シリコン膜の形成過程について説明する。まず、第 1 工程で、基板 10 の少なくとも TFT 領域に、本発明の触媒スパッタリング法により、上記具体的実施例 1 の第 7 工程と同様の手順で、モリブデン/タンタル合金のスパッタ膜  $300 \sim 400 \text{ (nm)}$  を形成する。そして、汎用フォトリソグラフィ及びエッチング技術により、 $20 \sim 45$  度のテーパエッチングを施し、ボトムゲート電極を形成する。

【0418】次いで、第 2 工程で、本発明の触媒スパッタリング法により、図 12 に示すガス導入態様で、上述の実施例 1 に示す手順で、 $50 \sim 200 \text{ (nm)}$  厚さの保護膜用の窒化シリコン膜を形成する。

【0419】次いで、第 3 工程では、本発明の触媒スパッタリング法により、図 14 に示すガス導入態様により、実施例 1 に示す手順で  $50 \sim 100 \text{ (nm)}$  厚さのボトムゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜を形成する。次いで、第 4 工程では、チャンバ 1 において、単結晶半導体 (単結晶シリコン) と格子整合の良い物質層 (結晶性サファイア膜等) を形成する。すなわち、基板 10 の一主面に、本発明の触媒スパッタリング法により、結晶性サファイア薄膜 (厚さ  $5 \sim 200 \text{ (nm)}$ ) を形成する。

【0420】次いで、第 5 工程で、本発明の触媒スパッタリング法により、単結晶シリコン膜を形成する。結晶性サファイア薄膜上に、全面に単結晶シリコン膜を、 $0.005 \mu\text{m} \sim$  数  $\mu\text{m}$  (例えば、 $50 \sim 100 \text{ nm}$ ) の厚みにヘテロエピタキシャル成長させる。

【0421】このようにして、シリコンは、サファイア薄膜をシード (種) としてヘテロエピタキシャル成長し、厚さ、例えば、 $50 \sim 100 \text{ nm}$  程度の単結晶シリコン膜として析出する。この場合、サファイアは、単結晶シリコンと格子定数が殆ど同じであるので、シリコンは、サファイア薄膜上にエピタキシー成長する。

【0422】単結晶シリコン膜が形成されたら、第 7 工程として、本発明の触媒スパッタリング法により、保護膜用の酸化シリコン膜を連続成膜する。こうして、本発明の触媒スパッタリング法とヘテロエピタキシーによって、基板 10 上に単結晶シリコン膜を堆積させる。次いで、前記具体的実施例 7 と同様な方法で、単結晶シリコン膜をチャンネル、ソース、ドレイン領域とする MOS TFT の作製を行う。

【0423】(具体的実施例9) 具体的な実施例9として、単結晶シリコン膜をヘテロエピタキシャル成長により形成して得た、デュアルゲート型単結晶シリコンCMOSTFT製法の実施例について説明する。デュアルゲート型単結晶シリコンCMOSTFTは、基板10上の少なくともTFT作製領域に、触媒スパッタリング法により、モリブデン／タンタル合金のスパッタ膜を300～400 (nm) 厚程度形成し、ボトムゲート電極の形成、基板の活性化水素イオン $H^*$ でのクリーニング、保護膜用の窒化シリコン膜の形成、ボトムゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜の形成、単結晶半導体(単結晶シリコン等)と格子整合の良い物質層(結晶性サファイア膜等)の形成、この物質層上の全面に単結晶シリコン膜を所定の厚みにヘテロエピタキシャル成長、トップゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜の成膜、必要に応じて保護膜用の窒化シリコン膜の形成、トップゲート電極の形成等から構成される。このとき、基板10の少なくともTFT形成領域に、触媒スパッタリング法により、単結晶半導体(単結晶シリコン等)と格子整合の良い物質層(結晶性サファイア膜等)を形成し、半導体膜(ポリシリコン、アモルファスシリコン膜等)とゲート絶縁膜を成膜させて、前記格子整合の良い物質をシードにヘテロエピタキシャル成長させる。基板10の材質、大きさ等は、上記具体的実施例1と同様の基準により選択される。

【0424】上記デュアルゲート型単結晶シリコンCMOSTFTの作製工程について、さらに詳細に説明する。第1工程で、基板10の少なくともTFT領域に、本発明の触媒スパッタリング法により、上記具体的実施例1の第7工程と同様の手順で、モリブデン／タンタル合金のスパッタ膜を300～400 (nm) 形成する。そして、汎用フォトリソグラフィ及びエッチング技術により、20～45度のテーパエッチングを施し、ボトムゲート電極を形成する。

【0425】次いで、第2工程で、本発明の触媒スパッタリング法により、図12に示すガス導入態様で、上述の実施例1に示す手順で、50～200 (nm) 厚さの保護膜用の窒化シリコン膜を形成する。

【0426】次いで、第3工程では、本発明の触媒スパッタリング法により、図14に示すガス導入態様で、実施例1に示す手順で、50～100 (nm) 厚さのボトムゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜を形成する。

【0427】次いで、第4工程では、チャンバ1において、単結晶半導体(単結晶シリコン等)と格子整合の良い物質層(結晶性サファイア膜等)を形成する。すなわち、基板10の一主面に、本発明の触媒スパッタリング法により結晶性サファイア薄膜(厚さ5～200 (nm))を形成する。結晶性サファイア薄膜は、単結晶サファイアをターゲット4とし、図14に示すガス導入態様により、上述の実施例1で酸化シリコンを成膜する場合と同様の手順で作製する。

【0428】次いで、第5工程で、単結晶シリコン膜は、シリコンからなるターゲット4を用い、本発明の触媒スパッタリング法により、図10に示すガス導入態様により、上述の実施例1のポリシリコン膜形成の場合と同様の手順により形成する。触媒スパッタリング法によって、結晶性サファイア薄膜上に、全面に単結晶シリコン膜を、0.005  $\mu m$ ～数  $\mu m$  (例えば、50～100 nm)の厚みにヘテロエピタキシャル成長させる。

【0429】このようにして、シリコンは、結晶性サファイア薄膜をシード(種)としてヘテロエピタキシャル成長し、厚さ、例えば、50～100 nm程度の単結晶シリコン膜として析出する。この場合、サファイアは、単結晶シリコンと格子定数が殆ど同じであるので、シリコンは、結晶性サファイア薄膜上にエピタキシー成長する。

【0430】単結晶シリコン膜が形成されたら、第6工程として、本発明の触媒スパッタリング法により、図14に示すガス導入態様により、実施例1に示す酸化シリコン膜作成手順で、ゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜を成膜する。第7工程では、上記絶縁膜用の酸化シリコン膜或いは窒化シリコン膜に、本発明の触媒スパッタリング法によって、上記具体的実施例1の第7工程と同様の手順で、モリブデン／タンタル合金のスパッタ膜を形成して、汎用フォトリソグラフィ及びエッチング技術によりトップゲート電極を形成する。

【0431】こうして、触媒スパッタリング法とヘテロエピタキシーによって、基板10上に単結晶シリコン膜を堆積させる。必要に応じて、第2工程から第7工程まで、つまり窒化シリコン膜、ボトムゲート酸化シリコン膜、結晶性サファイア膜、単結晶シリコン膜、トップゲート絶縁膜の酸化シリコン膜を同一薄膜形成装置のマルチチャンバーで連続成膜してもよいが、少なくともボトムゲート絶縁膜の酸化シリコン膜、結晶性サファイア膜、単結晶シリコン膜、トップゲート絶縁膜の酸化シリコン膜に連続成膜するのが特性、品質面で良好である。次いで、前記具体的実施例1と同様な方法で、単結晶シリコン膜をチャンネル、ソース、ドレイン領域とするCMOSTFTの作製を行う。

【0432】

【発明の効果】本発明の薄膜形成方法および薄膜形成装置によれば、触媒スパッタリング法で基板に薄膜を形成するときに、基板上に高品質な薄膜を形成することが可能となる。また高品質で且つ大型の表示装置にも適用可能な薄膜を形成することが可能となる。さらに、高品質な薄膜の形成を可能とするとともに、熱触媒体の劣化を防ぐことが可能となる。

【0433】すなわち、スパッタリング時に、水素ガスまたは酸素ガスを真空容器内に導入することによって、熱触媒体による熱分解反応および触媒反応により活性化酸素イオン $O^*$ または活性化水素イオン $H^*$ を発生さ

せ、ターゲットおよび基板表面がクリーニングされるように構成されているので、基板上に高品質の薄膜を形成することができる。また、酸化シリコン膜とポリシリコン膜または単結晶シリコン膜の界面にアモルファスシリコンの遷移層が形成されず、高品質なポリシリコンまたは単結晶シリコン薄膜層を形成することが可能となる。さらに、水素を含むガスが基板の成膜中に導入されているので、熱触媒体を他のガスの影響から保護することになり熱触媒体の劣化を防ぐことが可能となる。

【0434】そして、本発明の薄膜形成方法および薄膜形成装置では、成膜するごとにターゲットおよび基板表面にクリーニングを施すため、安定したスパッタリングおよび膜間のストレス低減を図ることができ、高品質な薄膜層を得ることが可能となる。

【0435】また、本発明の薄膜形成方法によれば、金属窒化物膜、導電性窒化膜を形成するときに窒素ガスを導入することにより、導入された窒素ガスの一部が、熱触媒体による熱分解反応および触媒反応により活性化窒素イオン $N^+$ となり、この活性化窒素イオン $N^+$ により、窒化作用が促進されるため、窒素イオン欠乏による変質が防止され、本来の金属窒化物膜または導電性窒化膜の特性を有する膜を得ることができる。

【0436】また、本発明の薄膜形成方法によれば、金属酸化物膜、高誘電率膜、強誘電体膜を形成するときに酸素ガスを導入することにより、導入された酸素ガスの一部が、熱触媒体による熱分解反応および触媒反応により活性化酸素イオン $O^+$ となり、この活性化酸素イオン $O^+$ により、ターゲットから飛来する薄膜原料原子または分子が、酸化作用を受けるため、絶縁性が高く、高性能・高品質の金属酸化物膜、高誘電率膜、強誘電体膜を堆積することが可能となる。

【0437】本発明の薄膜形成方法によれば、ガス制御手段によって、前記酸素ガス、前記水素ガス、前記窒素ガスの少なくとも一種のガスの供給を増減させるように構成しているので、真空容器中において、スパッタリングに用いるアルゴンガス等の不活性ガスの割合が高くなり、基板への薄膜形成が高速で行われ作業性向上およびコストダウンを図ることが可能となる。

【0438】本発明の薄膜形成方法によれば、熱触媒体を、金属、またはセラミックスまたは炭化ケイ素を芯として金属をコーティングしたものとし、薄膜の形成開始前および形成終了後には、前記熱触媒体を、前記熱触媒体の金属の融点未満の温度とし、前記薄膜の形成中には、前記熱触媒体の金属による蒸着可能な温度としているので、基板上に、ターゲット材料だけでなく、熱触媒体に含まれる金属をも堆積させることが可能となる。

【0439】さらに、本発明に係る触媒スパッタリング法による薄膜形成方法及び薄膜形成装置によれば、基板とターゲットとの間に熱触媒体を配置しているため、熱触媒体が、スパッタリングにより飛来してくるターゲッ

ト材の分子、原子に高いエネルギーを付与し、またその輻射熱で基板表面温度を昇温させる。したがって、基板表面での原子、分子の泳動が大きくなり、基板表面に凹凸形状があっても、ステップカバレッジの良い薄膜が形成でき、選択比の大きいホールの埋め込みが可能となる。

【0440】また、選択する条件によっては、基板裏面からの加熱装置が不要となるため、基板裏面の加熱装置を備えない安価な装置を実現することができる。また、2次電子や反跳（中性）アルゴンは、加熱触媒体によりトラップされ、基板への到達が低減させるため、基板の衝撃が低減され、MOS界面の放射線損傷低減による歩留及び品質向上が実現される。さらに、熱触媒体による基板加熱の効率が高いので、生産性が高くコストダウンが出来る。

【0441】また、スパッタリング中に、熱触媒体の輻射熱でターゲット表面温度が上昇し、スパッタリング成膜速度が向上するため、スパッタリングパワーをセーブでき、生産性向上およびコストダウンが図られる。

【0442】本発明に係る薄膜半導体装置によれば、ゲート絶縁膜とシリコン膜を成膜する際に、活性化水素イオン $H^+$ にさらす処理をするため、水素アニール効果により、界面準位密度の低い半導体-絶縁体接合構造の高品質半導体装置を製造することが可能となる。

【0443】このために、トップゲート型のみならず、ボトムゲート型、デュアルゲート型TFTでも、高い移動度のポリシリコン膜及び単結晶シリコン膜が得られる。したがって、本発明によれば、高性能、高品質のポリシリコン又は単結晶シリコン膜を使用した半導体装置、電気光学装置等の製造が可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る薄膜形成装置の一例を示す説明図である。

【図2】本発明に係る熱触媒体の一例を示す説明図である。

【図3】本発明に係る熱触媒体の一例を示す説明図である。

【図4】本発明に係る熱触媒体の一例を示す説明図である。

【図5】本発明に係る熱触媒体の一例を示す説明図である。

【図6】本発明に係る熱触媒体の一例を示す説明図である。

【図7】本発明に係る熱触媒体の一例を示す説明図である。

【図8】本発明に係る薄膜形成装置の他の実施例を示す説明図である。

【図9】ガスの供給方法の一例を示す説明図である。

【図10】チャンバへのガス導入形態を示すグラフ図である。



【図 6 1】本発明の実施例における薄膜形成方法及び薄膜装置の製造方法のプロセスを示す説明図である。

【図 6 2】本発明の実施例における薄膜形成方法及び薄膜装置の製造方法のプロセスを示す説明図である。

【図 6 3】本発明の実施例における薄膜形成方法及び薄膜装置の製造方法のプロセスを示す説明図である。

【図 6 4】本発明の実施例における薄膜形成方法及び薄膜装置の製造方法のプロセスを示す説明図である。

【図 6 5】本発明の実施例における薄膜形成方法及び薄膜装置の製造方法のプロセスを示す説明図である。

【図 6 6】本発明の実施例における薄膜形成方法及び薄膜装置の製造方法のプロセスを示す説明図である。

【図 6 7】本発明の実施例における薄膜形成方法及び薄膜装置の製造方法のプロセスを示す説明図である。

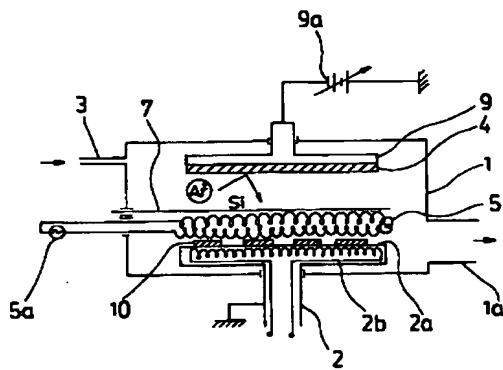
【図 6 8】本発明の実施例における薄膜形成方法及び薄膜装置の製造方法のプロセスを示す説明図である。

【符号の説明】

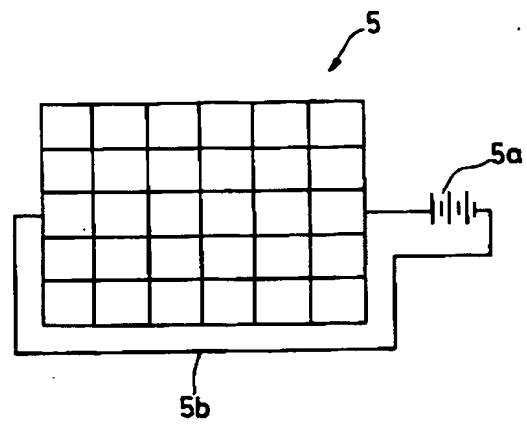
- 1, A, B, C チャンバ
- 1 a 排気系
- 2 サセプタ
- 2 a 上面
- 2 b ヒータ
- 2 c ヒータ電源
- 3 ガス導入系
- 3 c 手動バルブ
- 3 d 自動バルブ
- 3 e 三方弁
- 4 ターゲット
- 4 a 穴
- 4 b 斜面
- 5 熱触媒体
- 5 a 加熱手段
- 5 b 熱触媒体ホルダー
- 5 b 接続線
- 6 レール
- 7 シャッター
- 8 a 反応ガス供給ボックス
- 8 b ベルト
- 9 DC電極
- 9 a DC電源
- 9 b RF電極
- 9 c 高周波電源
- 9 d 整合回路
- 10 基板
- 12, 12 a, 12 b 永久磁石
- 13 コリメータ
- 13 a コリメータヒータ電源
- 14 a, 14 b 基板ため込み部

- 14 d, 14 e 基板貯留室
- 14 c 基板スパッタ位置
- 15 スパッタリング室
- 16, 16 d, 16 e 扉
- 17 トレー
- 18 パレット
- 19 パレット移送手段
- 20 基板ホルダ
- 21 ヒータ
- 23 標準カソード
- 24 オプション・カソード
- 25 回転軸
- 26 ロード・ロック室
- 27 セパレーション室
- 28 トラップ電極
- 29 電子軌道
- 30 ウエハ
- 31 磁石回転モニタ
- 32 マグネトロン電極
- 33 ローパスフィルタ
- 34 方形導波管
- 35 マイクロ波導入窓
- 36 磁気コイル
- 37 ターゲット電源
- 38 空洞共振器
- 39 プラズマ
- 40 アノード
- 210 a 段差
- 211, 215, 221, 229 窒化シリコン膜
- 212, 219, 223, 227 酸化シリコン膜
- 213 ポリシリコン膜
- 214 ゲート絶縁膜用の酸化シリコン膜
- 216, 224 モリブデン／タンタル合金膜
- 217, 250 ゲート電極
- 220, 228 リンシリケートガラス (PSG) 膜
- 222 単結晶シリコン膜
- 250 サファイア薄膜
- r1, r2, r3, r4, r5, r6 フォトレジスト
- 11 シリコン層
- 12 ポリシリコン層のN型化したシリコン層
- S ソース電極
- D ドレイン電極
- S<sub>1</sub> N<sup>+</sup> 型ソース領域
- D<sub>1</sub> ドレイン領域
- G ゲート取出し電極又は配線
- S<sub>2</sub> P<sup>+</sup> 型ソース領域
- D<sub>2</sub> ドレイン領域

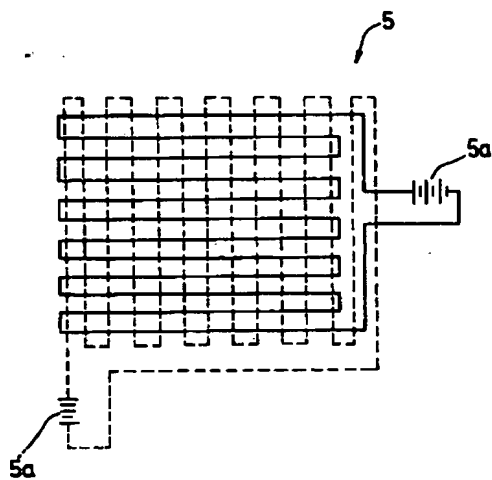
【図 1】



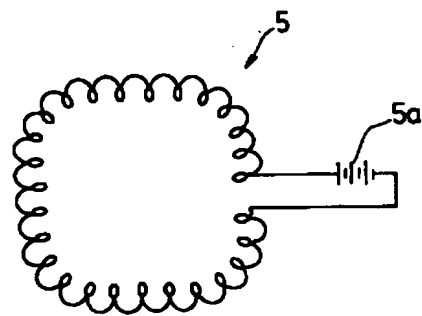
【図 2】



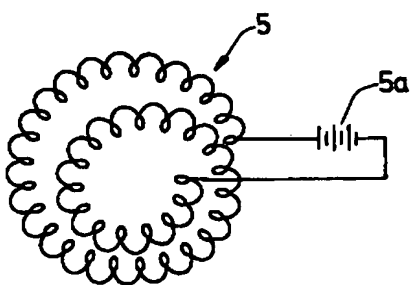
【図 3】



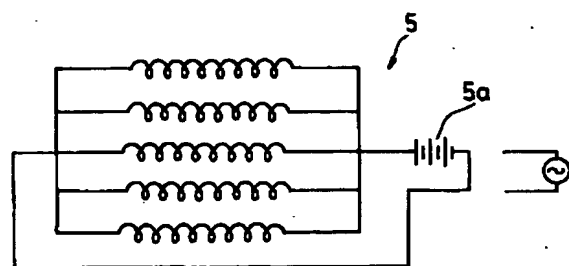
【図 4】



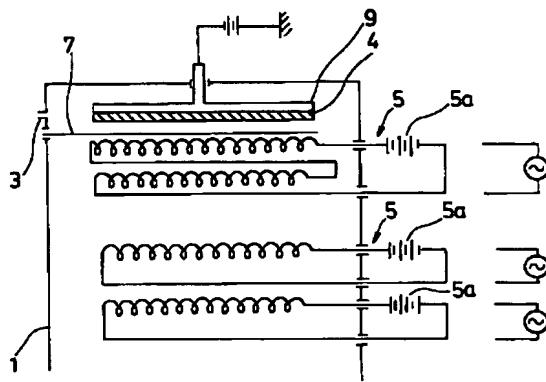
【図 5】



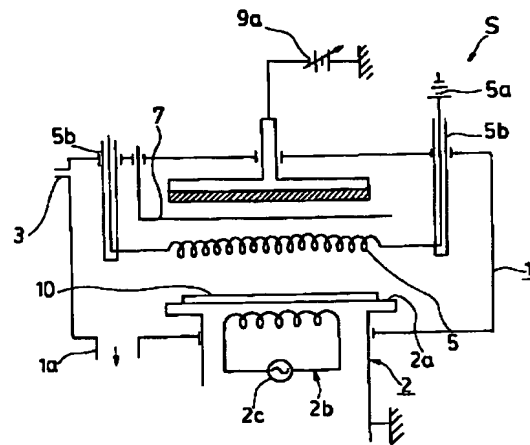
【図 6】



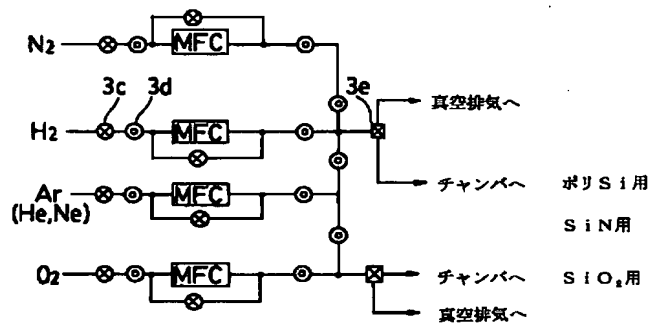
【図 7】



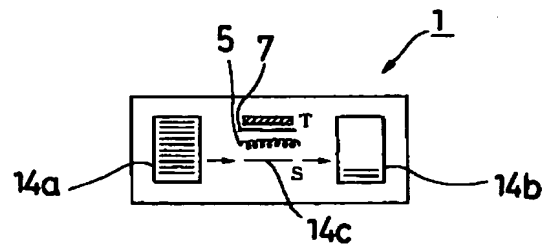
【図 8】



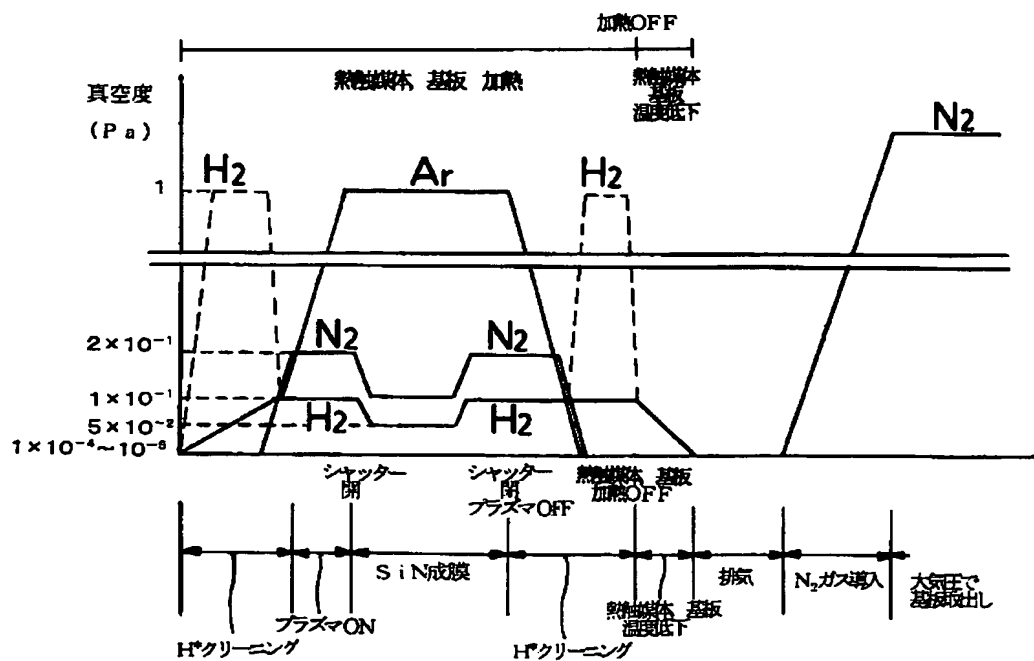
【図 9】



【図 25】

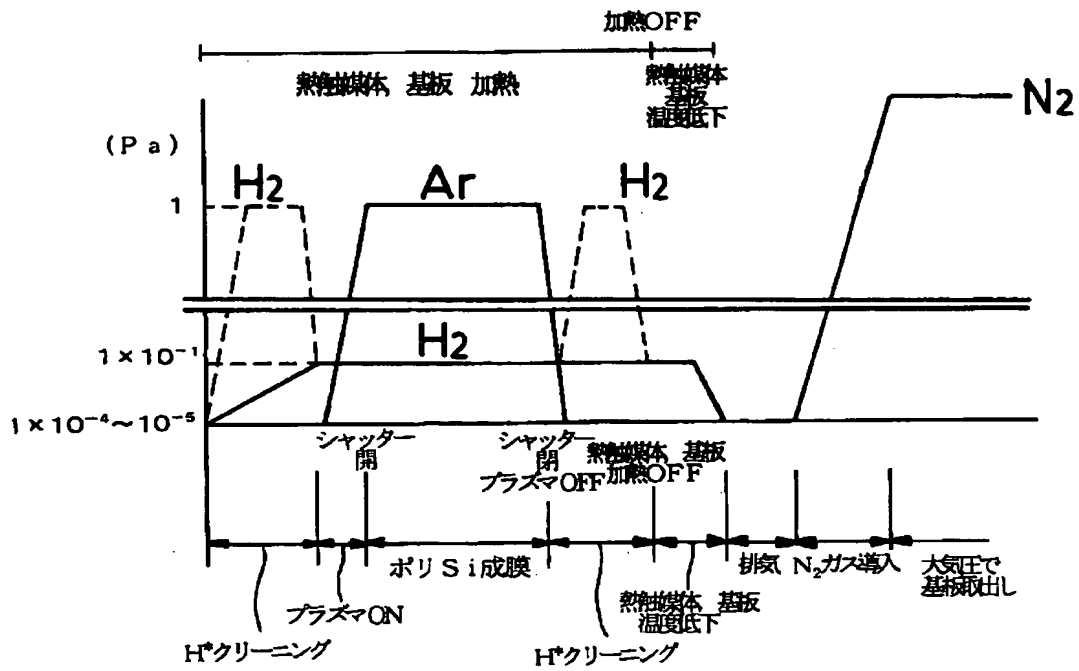


【図 13】

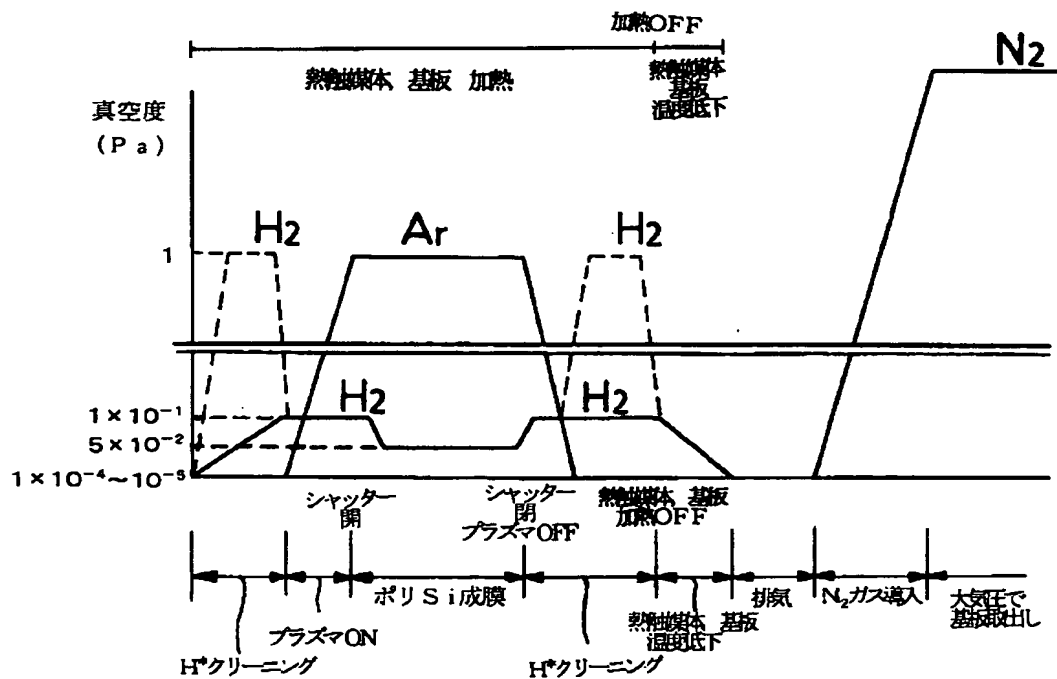




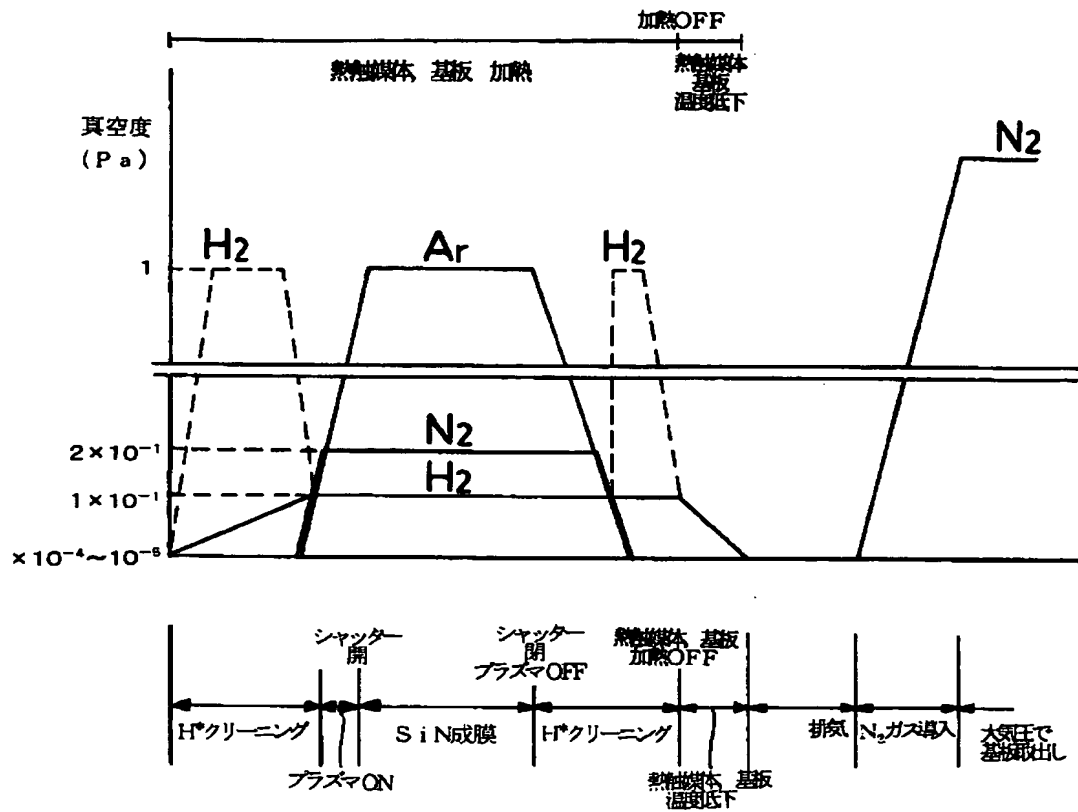
【図10】



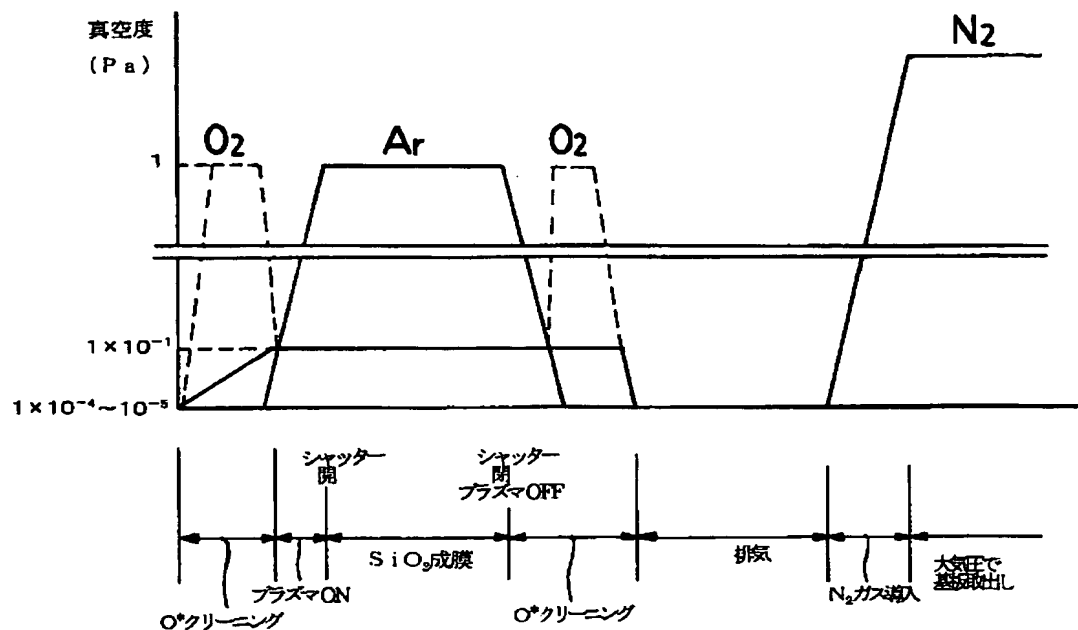
【図11】



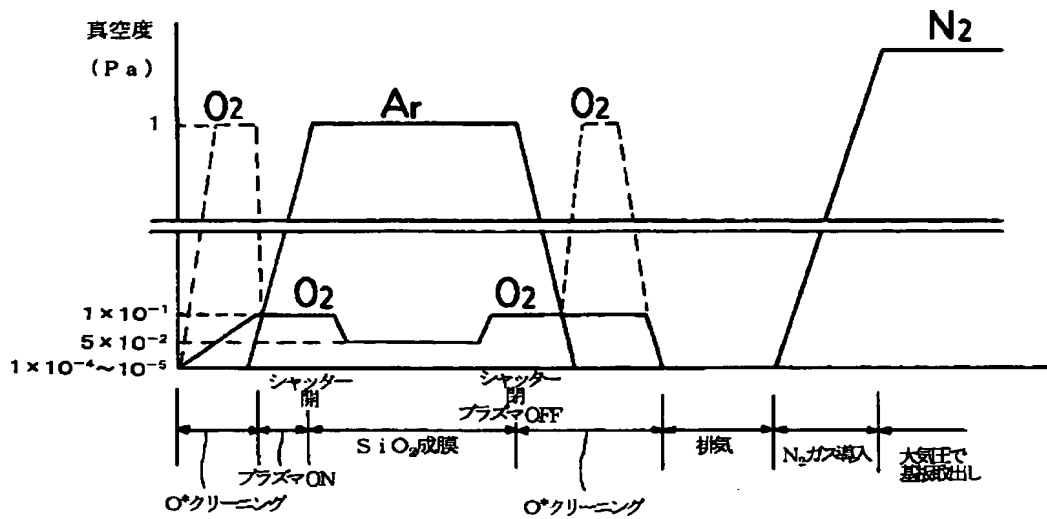
【図 12】



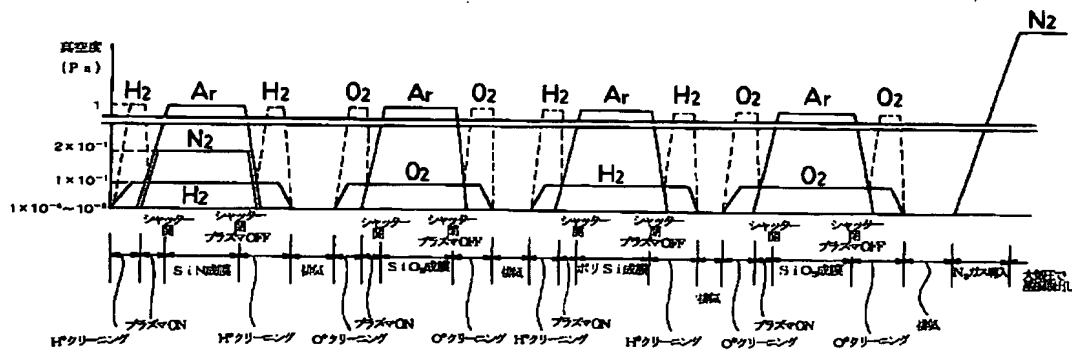
【図 14】



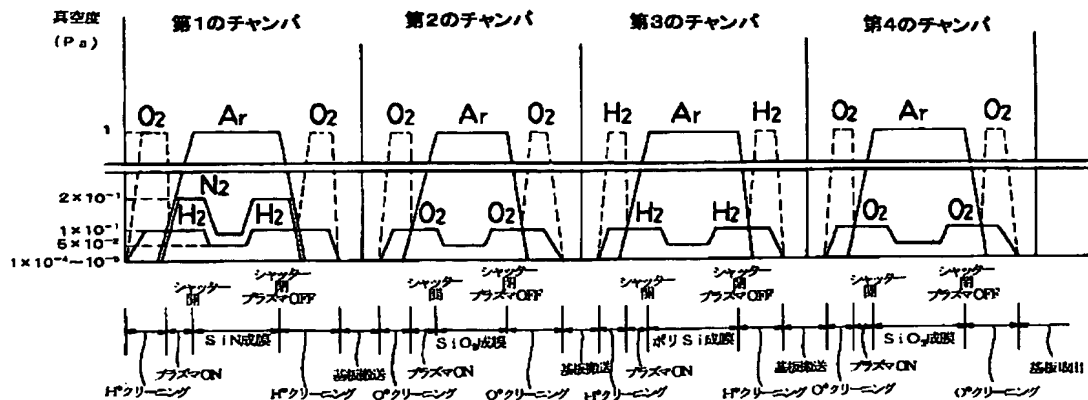
【図15】



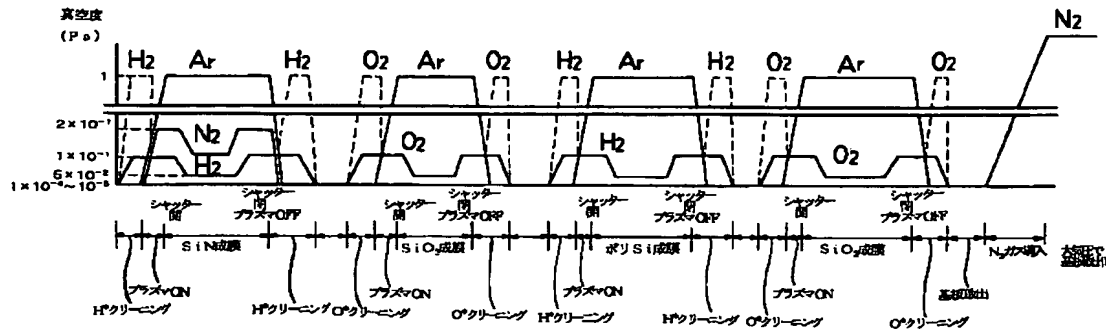
【図16】



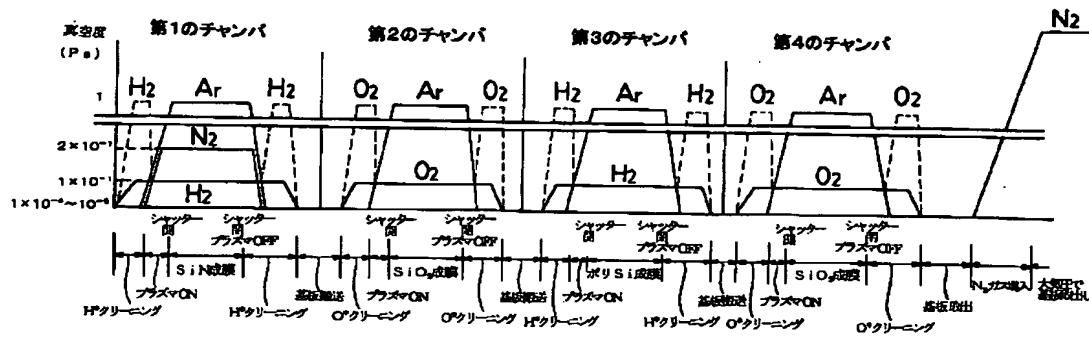
【図19】



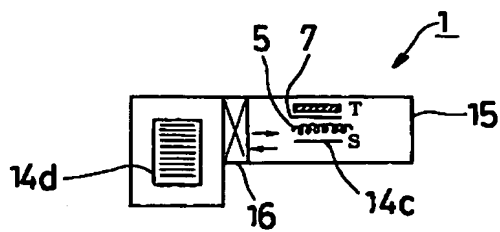
【図17】



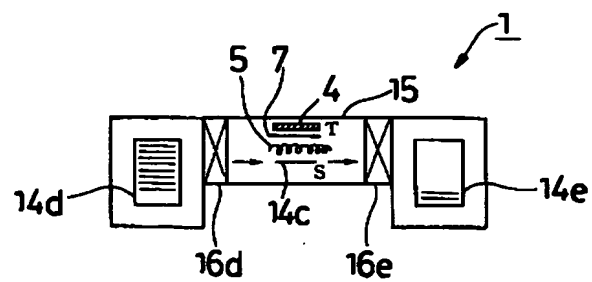
【図18】



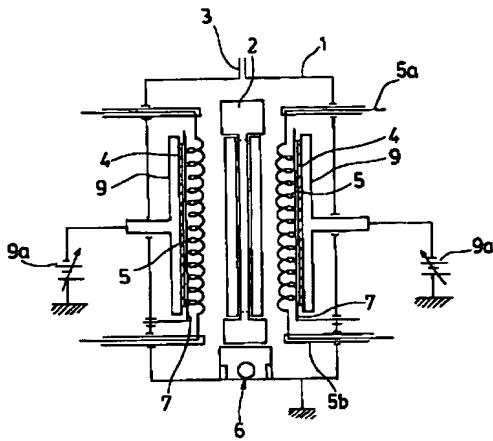
【図26】



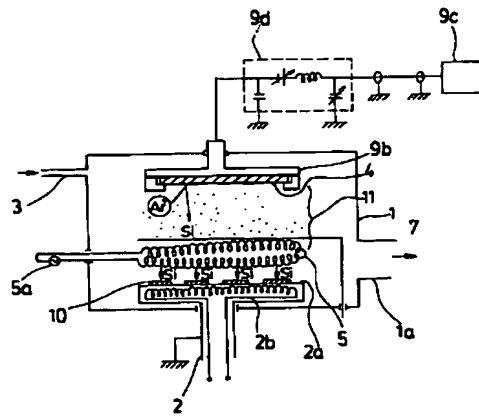
【図27】



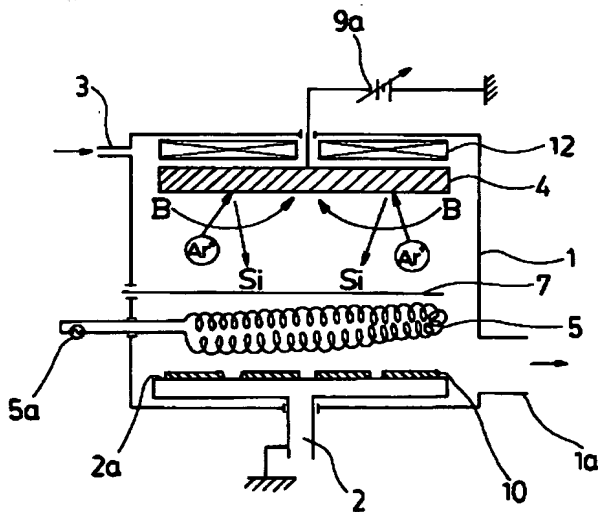
【図 20】



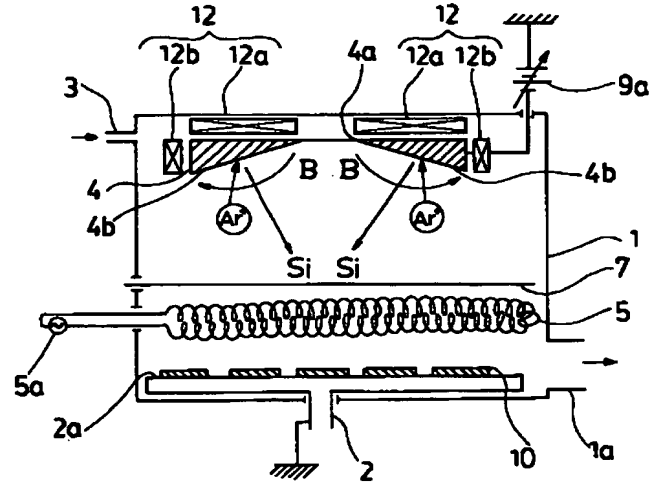
【図 21】



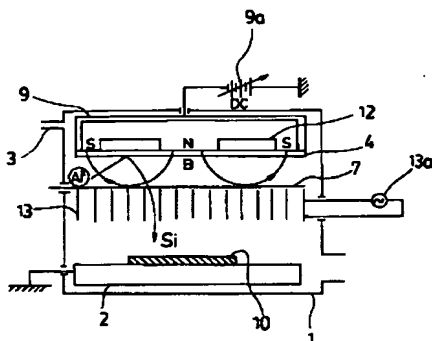
【図 22】



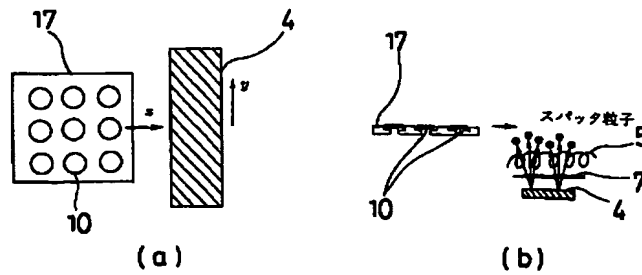
【図 23】



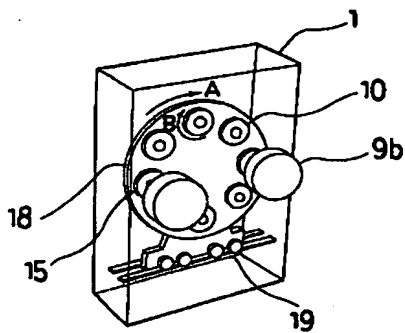
【図 24】



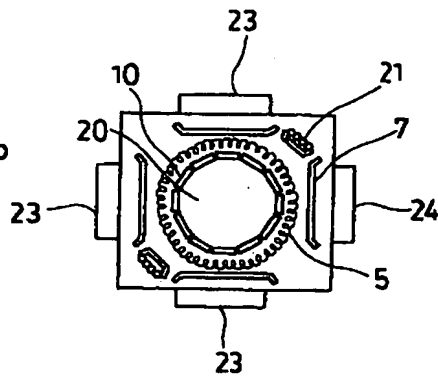
【図 28】



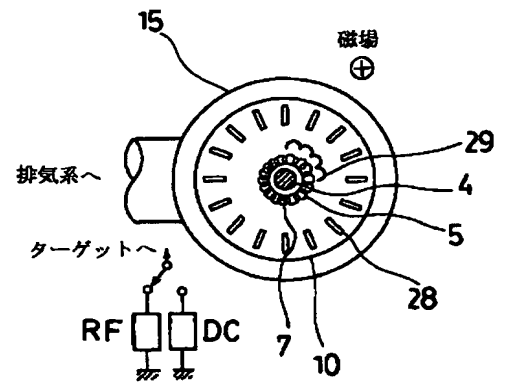
【図 29】



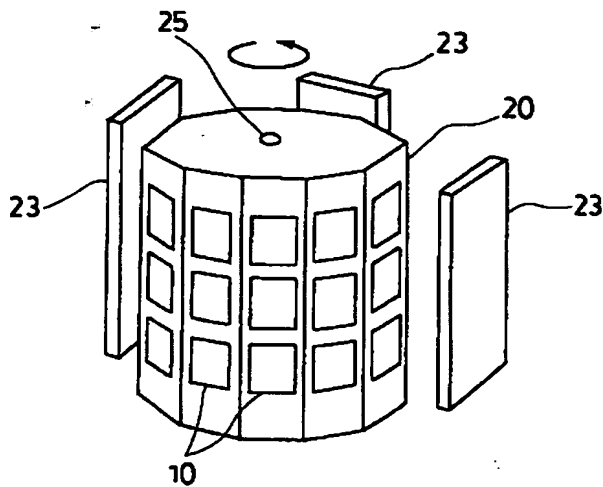
【図 30】



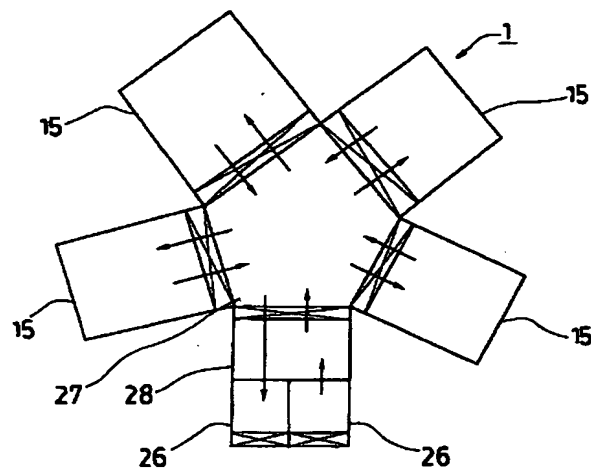
【図 33】



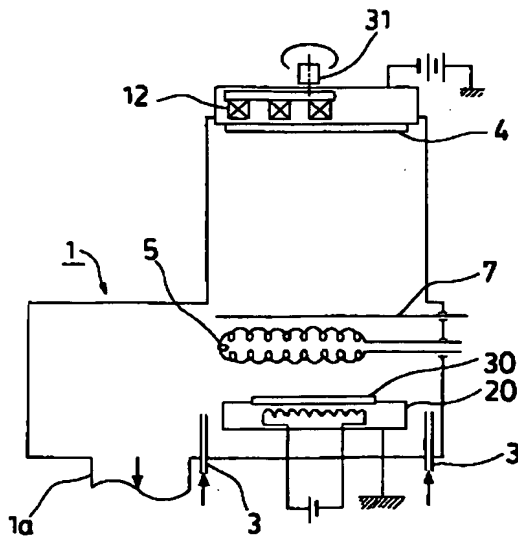
【図 31】



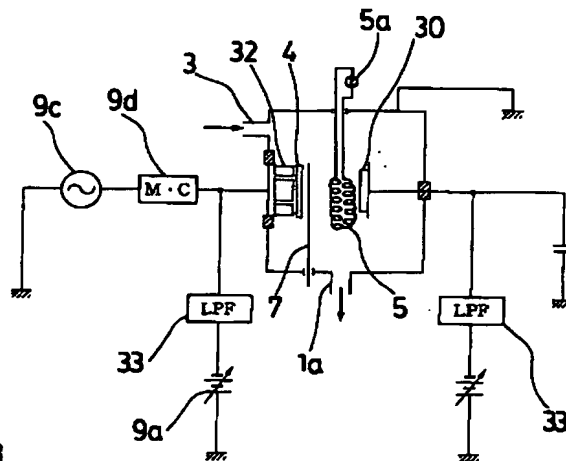
【図 32】



【図 34】



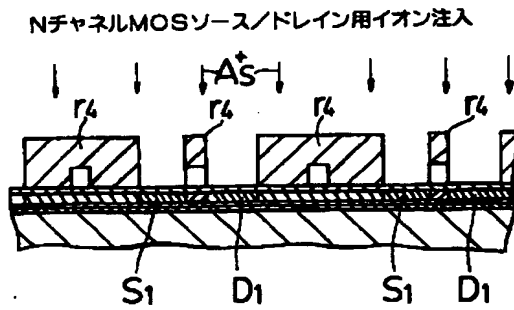
【図 35】



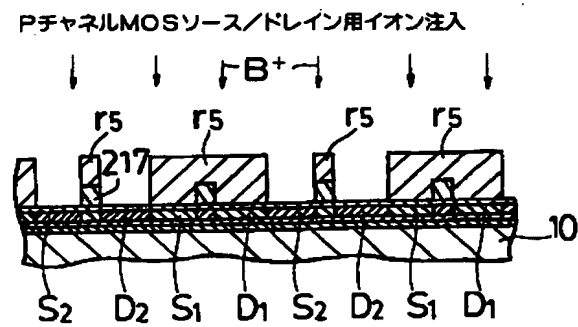




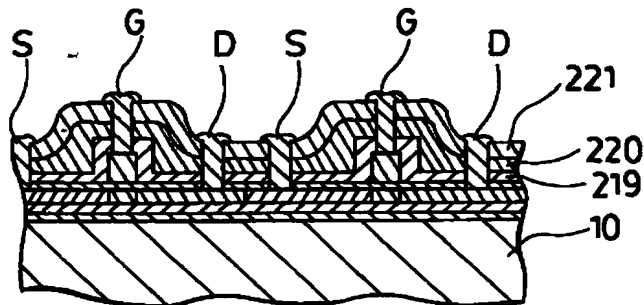
【図43】



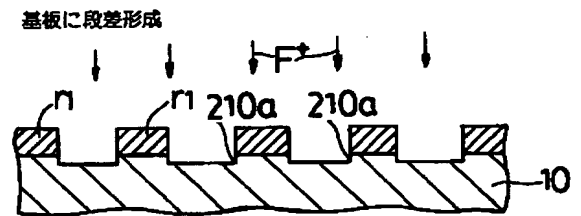
【図44】



【図46】

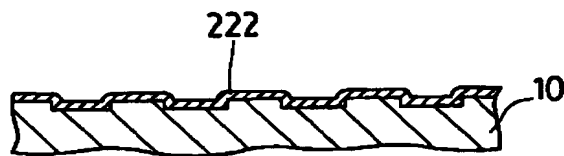


【図47】



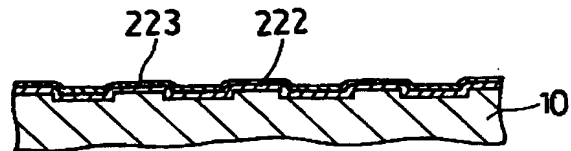
【図48】

単結晶シリコン膜のプラフオエピタキシャル成長



【図49】

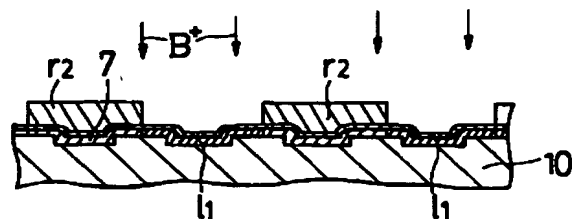
ゲート絶縁膜形成



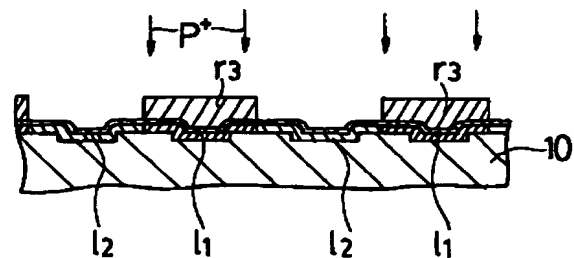
【図51】

【図50】

NチャネルMOS用イオン注入

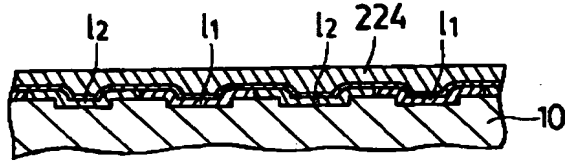


PチャネルMOS用イオン注入



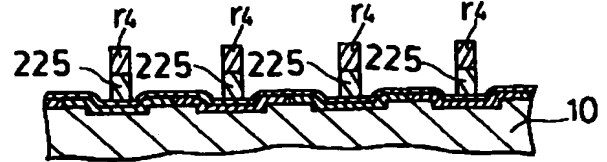
【図52】

ゲート電極用モリブデン/タンタル合金膜形成



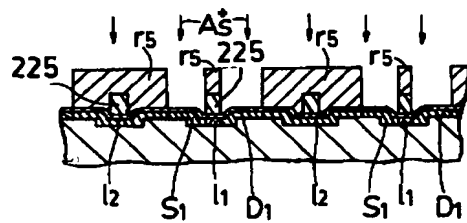
【図53】

ゲート電極形成



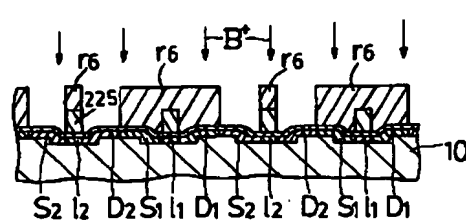
【図54】

NチャネルMOSソース/ドレイン用イオン注入



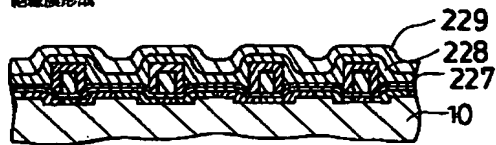
【図55】

PチャネルMOSソース/ドレイン用イオン注入

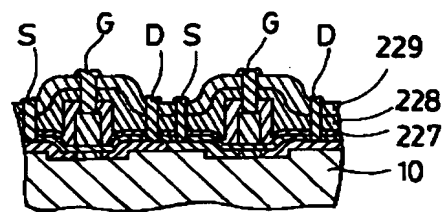


【図56】

絶縁膜形成

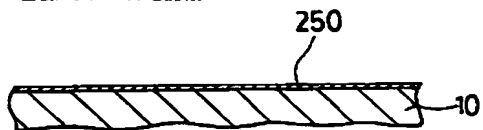


【図57】



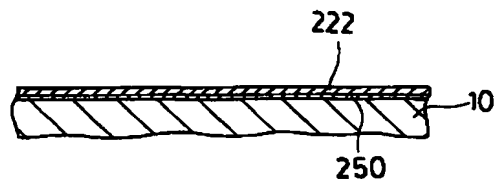
【図58】

基板にサファイア膜形成



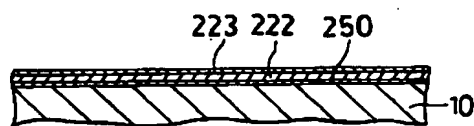
【図59】

単結晶シリコン膜のヘテロエピタキシャル成長

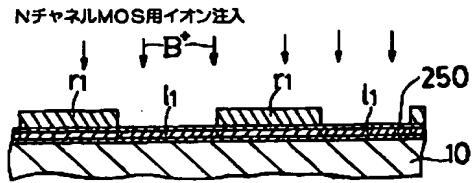


【図60】

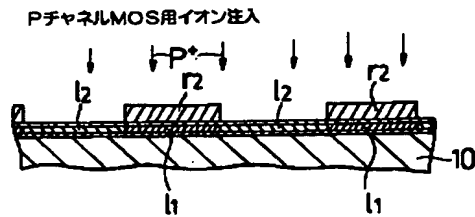
ゲート絶縁膜形成



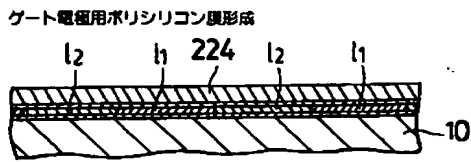
【図61】



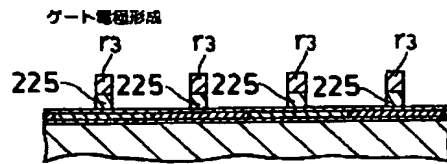
【図62】



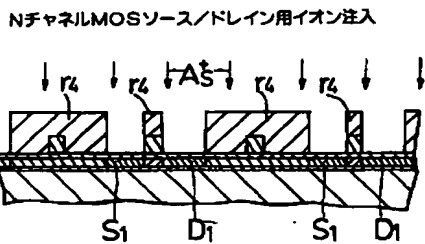
【図63】



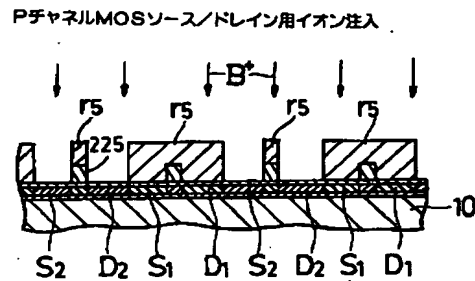
【図64】



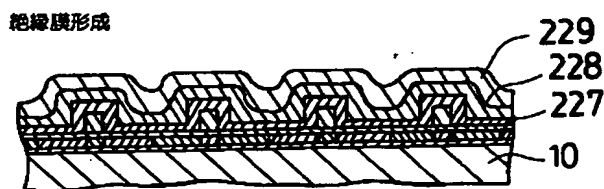
【図65】



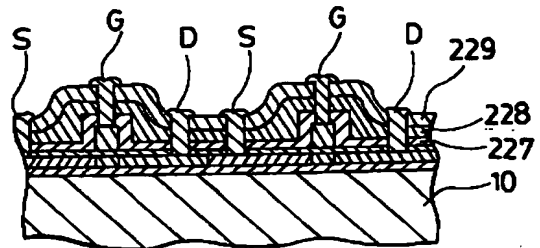
【図66】



【図67】



【図68】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01L 21/203  
21/205  
21/285  
21/31  
29/786

識別記号

FI

H01L 21/203  
21/205  
21/285  
21/31  
29/78

ターマコード (参考)

S 5F110

S

D

618A

21/336

618G

F ターム(参考) 4K029 AA09 BA46 BA58 BA60 BB09  
BB10 CA05 DA04 DA08 DA12  
DC00 DC05 DC34 DC35 DC40  
FA04 KA01  
4M104 BB01 BB02 BB16 BB39 CC05  
DD39 DD41 GG10 GG20 HH13  
5F045 AA19 AB01 AB02 AB03 AB04  
AB06 AB10 AB31 AB32 AB33  
AB37 AC11 AC15 AC16 AD12  
AD13 AD14 AE11 AE13 AE15  
AF07 AF09 CA15 DP02 DP16  
DQ17 EH13 EH16 EH17 EK07  
EK08  
5F052 DA01 DB07 FA12  
5F103 AA08 BB23 BB43 DD03 DD16  
DD17 DD27 GG01 GG02 GG03  
HH03 HH04 LL13 NN01  
5F110 AA17 BB04 CC02 CC07 DD02  
DD03 DD12 DD13 DD14 DD17  
EE06 EE27 EE44 GG02 GG12  
GG13 GG32 GG33 GG34 GG43  
HJ01 HJ04 HJ13 HJ23 HL03  
HL23 NN03 NN04 NN23 NN24  
NN25 QQ09

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**